



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA

BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON
BERNHARD PRAGER UND PAUL JACOBSON

FORTGEFÜHRT VON
FRIEDRICH RICHTER

FÜNFUNDZWANZIGSTER BAND

HETEROCYCLISCHE REIHE

VERBINDUNGEN MIT 2 CYCLISCH GEBUNDENEN STICKSTOFFATOMEN
OXY-OXO-VERBINDUNGEN, CARBONSÄUREN, SULFONSÄUREN,
AMINE USW.

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction
EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS
ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1936

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
MARGARETE BAUMANN
ERNST BEHRLE
GERTRUD BEREND
GEORG COHN
EMIL GERISCH
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
HERMANN HOMANN
KONRAD ILBERG
EDITH JOSEPHY
BENNO KÜHN
GERHARD LANGER
KORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
HERMANN MAYER
RUDOLF OSTERTAG
KARL OTT
FRITZ RADT
OTTO SACHTLEBEN
DORA STERN
EUGEN WEEGMANN

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1936 by Julius Springer in Berlin.

Printed in Germany.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

10. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 N).

(Schluß.)

III. Oxo-Verbindungen.

(Schluß.)

	Seite		Seite
F. Oxy-oxo-Verbindungen.		m) Oxy-oxo-Verbindungen	
1. <i>Oxy-oxo-Verbindungen mit</i>		$C_nH_{2n-22}O_2N_2$	47
2 <i>Sauerstoffatomen.</i>		n) Oxy-oxo-Verbindungen	
a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$		$C_nH_{2n-28}O_2N_2$	47
(z. B. 5-Oxy-2-oxo-hexahydro-		o) Oxy-oxo-Verbindungen	
pyrimidin)	1	$C_nH_{2n-38}O_2N_2$ (z. B. Flavanthri-	
b) Oxy-oxo-Verbindungen		anolhydrat)	48
$C_nH_{2n-2}O_2N_2$	2	p) Oxy-oxo-Verbindungen	
c) Oxy-oxo-Verbindungen		$C_nH_{2n-40}O_2N_2$	49
$C_nH_{2n-4}O_2N_2$ (z. B. Pseudo-		q) Oxy-oxo-Verbindungen	
campherylharnstoff)	6	$C_nH_{2n-42}O_2N_2$	49
d) Oxy-oxo-Verbindungen		2. <i>Oxy-oxo-Verbindungen mit</i>	
$C_nH_{2n-6}O_2N_2$	25	3 <i>Sauerstoffatomen.</i>	
e) Oxy-oxo-Verbindungen		a) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-8}O_2N_2$	25	$C_nH_{2n}O_3N_2$ [z. B. 4,5-Dioxy-	
f) Oxy-oxo-Verbindungen		imidazolidon-(2)]	49
$C_nH_{2n-10}O_2N_2$	28	b) Oxy-oxo-Verbindungen	
g) Oxy-oxo-Verbindungen		$C_nH_{2n-2}O_3N_2$ (z. B. 5-Oxy-	
$C_nH_{2n-12}O_2N_2$ [z. B. 4-Methyl-		hydrouracil)	50
2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidon-(6)] .	31	c) Oxy-oxo-Verbindungen	
h) Oxy-oxo-Verbindungen		$C_nH_{2n-4}O_3N_2$	54
$C_nH_{2n-14}O_2N_2$ [z. B. 4-Methyl-		d) Oxy-oxo-Verbindungen	
6-[4-oxy-styryl]-pyrimidon-(2)] .	37	$C_nH_{2n-8}O_3N_2$	65
i) Oxy-oxo-Verbindungen		e) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-16}O_2N_2$	38	$C_nH_{2n-10}O_3N_2$ (z. B. Noropiazon	
k) Oxy-oxo-Verbindungen		mit Opiazon; 5-Oxy-5-phenyl-	
$C_nH_{2n-18}O_2N_2$ [z. B. 2-[2-Oxy-		hydantoin)	66
phenyl]-chinoxalon-(3)]	41	f) Oxy-oxo-Verbindungen	
l) Oxy-oxo-Verbindungen		$C_nH_{2n-12}O_3N_2$	71
$C_nH_{2n-20}O_2N_2$	45		

	Seite		Seite
g) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-10} O ₃ N ₂ [z. B. 4,5-Dioxy- 4,5-diphenyl-imidazolidon-(2)]	71	4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.	
h) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-18} O ₃ N ₂ [z. B. 5,7-Dioxy- 2-phenyl-chinazolon-(4)]	75	a) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-2} O ₅ N ₂	98
i) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-20} O ₃ N ₂ (z. B. Isatan)	77	b) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-6} O ₅ N ₂	99
k) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-26} O ₃ N ₂	80	c) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-10} O ₅ N ₂	99
l) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-28} O ₃ N ₂	80	d) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-12} O ₅ N ₂ (z. B. „Alloxan- phenol“)	99
m) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-36} O ₃ N ₂	81	e) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-14} O ₅ N ₂ (z. B. 5-Phenacyl- dialursäure)	100
n) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-38} O ₃ N ₂	81	f) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-16} O ₅ N ₂	101
o) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-40} O ₃ N ₂ (z. B. Dihydro- flavanthrenhydrat)	81	g) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-18} O ₅ N ₂	101
p) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-42} O ₃ N ₂	82	h) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-22} O ₅ N ₂	102
3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.		i) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-42} O ₅ N ₂ (z. B. Oxyindan- thren)	102
a) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-2} O ₄ N ₂ (z. B. „Serin- anhydrid“)	82	5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.	
b) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-4} O ₄ N ₂ (z. B. Isodialur- säure, Dialursäure)	83	a) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-2} O ₆ N ₂	103
c) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-6} O ₄ N ₂	89	b) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-12} O ₆ N ₂ (z. B. „Alloxan- resorcin“)	103
d) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-10} O ₄ N ₂	90	c) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-14} O ₆ N ₂	103
e) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-12} O ₄ N ₂	90	d) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-16} O ₆ N ₂	104
f) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-14} O ₄ N ₂ (z. B. 5-[4-Oxy- benzal]-barbitursäure)	90	e) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-20} O ₆ N ₂	105
g) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-16} O ₄ N ₂	91	f) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-22} O ₆ N ₂ (z. B. Tetraoxy- indigo)	105
h) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-18} O ₄ N ₂ (z. B. „Tyrosin- anhydrid“)	91	g) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-26} O ₆ N ₂	106
i) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-20} O ₄ N ₂ (z. B. Isatyd)	93	h) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-42} O ₆ N ₂ (z. B. Dioxy- indanthren)	106
k) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-22} O ₄ N ₂	96	6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.	
l) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-26} O ₄ N ₂ (z. B. „Diindoxyl- säureanhydrid“)	96	„Alloxanpyrogallol“	107
m) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-32} O ₄ N ₂	97	7. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.	
n) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-38} O ₄ N ₂	97	Tetraoxy-dianthrachinonopyrazin	107
o) Oxy-oxo-Verbindungen C _n H _{2n-40} O ₄ N ₂ (Dihydroindan- thren)	98		

IV. Carbonsäuren.

	Seite		Seite	
A. Monocarbonsäuren.				
1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ (z. B. Hydrazieessigsäure)	108	5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ (z. B. Harminsäure)	170	
2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ (z. B. Diazoessigsäure)	109	6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4N_2$ [z. B. Chinoxalindicarbonsäure, 4-Phenyl-pyrazol-dicarbon- säure-(3.5)]	172	
3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ [z. B. Pyrazol-carbonsäure-(4)]	115	7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ (z. B. Dipyridyldicarbonsäure)	174	
4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2N_2$ (z. B. Pyrimidincarbonsäure, Pyr- azincarbonsäure)	125	8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_2$	176	
5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ (z. B. Bornylenopyrazolcarbon- säure)	127	9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ (z. B. Benzochinoxalindiessig- säure)	177	
6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ [z. B. Indazol-carbonsäure-(3), Benzimidazol-carbonsäure-(5), Apo-harmincarbonsäure]	129	10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4N_2$	179	
7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ [z. B. 4-Phenyl-pyrazol-carbon- säure-(3), 2.6-Dimethyl-chinazo- lin-carbonsäure-(4)]	134	11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4N_2$	179	
8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ (z. B. Dipyridylcarbonsäure)	141	12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4N_2$	179	
9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ [z. B. Perimidin-carbonsäure-(2)]	142	13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4N_2$ (Dichinolyldicarbonsäure)	180	
10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ (z. B. Phenanthrolincarbonsäure, Benzimidazylbenzoesäure)	144	14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4N_2$	180	
11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ (z. B. Phenylchinazolincarbons- säure)	148	15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_4N_2$	181	
12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ (z. B. Diphenylpyrazincarbons- säure)	150	16. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_4N_2$	181	
13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2N_2$ (z. B. Benzophenazincarbonsäure)	151	C. Tricarbonsäuren.		
14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2N_2$ (z. B. Benzochinoxalyl-benzoe- säure, Phenylphenanthrolincar- bonsäure, Dichinolyldicarbonsäure)	153	1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6N_2$ [z. B. Δ^2 -Pyrazolin-tricarbon- säure-(3.4.5)]	181	
15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2N_2$	155	2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6N_2$ [Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)]	183	
16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2N_2$	155	3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6N_2$ (Pyrazintricarbonsäure)	183	
17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_2N_2$	156	4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6N_2$	184	
18. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_2N_2$	156	D. Tetracarbonsäuren.		
B. Dicarbonsäuren.				
1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$ [z. B. Diazomalonsäure, Δ^2 -Pyr- azolin-dicarbonsäure-(3.5)]	157	1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8N_2$	184	
2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ [z. B. Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5), Imidazol-dicarbonsäure-(4.5)]	160	2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8N_2$ (z. B. Pyrazintetracarbonsäure)	185	
3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4N_2$ (z. B. Pyrimidindicarbonsäure, Pyrazindicarbonsäure)	167	3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8N_2$	185	
4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4N_2$	169	E. Oxy-carbonsäuren.		
1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.				
a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3N_2$				185
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ [z. B. 4-Oxy-pyrazol-carbon- säure-(3)]				186
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$ [z. B. 5-Oxymethyl-pyrazin-car- bonsäure-(2)]				188
d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$				190
e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ [z. B. 4-Oxy-cinnolin-carbon- säure-(3)]				191
f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2$				192
g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3N_2$ (z. B. Harmolsäure, Cinchotenin)				192

	Seite
h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3N_2$.	195
i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.	195
k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.	195
l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3N_2$.	196
m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3N_2$.	196

2. Oxy-carbonsäuren mit
4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.	196
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.	197
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.	197
d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ (z. B. Chitenol)	198
e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.	199
f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4N_2$.	200
g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4N_2$.	201

3. Oxy-carbonsäuren mit
5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5N_2$.	201
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5N_2$.	201
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5N_2$.	202

4. Oxy-carbonsäuren mit
6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6N_2$.	203
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6N_2$.	203

5. Oxy-carbonsäuren mit
7 Sauerstoffatomen.

Pentaoxyamyl-benzimidazol-carbonsäure	203
-------------------------------------------------	-----

F. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit
3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3N_2$.	204
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ [z. B. Pyrazolon-(5)-carbon- säure-(3), Pyridazinon-(6)-carbon- säure-(3)]	205
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$ [z. B. Pyridazon-(6)-carbon- säure-(3), Imidazyl-(4)-glyoxyl- säure]	218
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3N_2$.	224
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ [z. B. Benzimidazolon-carbon- säure-(5)]	225
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ [z. B. Phthalazon-(4)-carbon- säure-(1), Chinazon-(4)-carbon- säure-(2), Chinoxalon-(3)-carbon- säure-(2)]	226
g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ [z. B. 2-Phenyl-pyrimidon-(6)- carbonsäure-(4)]	235

	Seite
h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3N_2$ (z. B. Cinchotenicin)	240
i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3N_2$.	241
k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ [z. B. 2-[2-Carboxy-phenyl]-chin- oxalon-(3)]	242
l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.	244
m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3N_2$.	244
n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3N_2$.	245

2. Oxo-carbonsäuren mit
4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$ [z. B. Hydantoin-essigsäure-(5)] .	245
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ [z. B. Orotsäure, Uracil-essig- säure-(4)]	248
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.	262
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.	263
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.	263
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4N_2$.	264

3. Oxo-carbonsäuren mit
5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5N_2$.	264
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5N_2$ [z. B. Imidazolon-dicarbon- säure-(4.5)]	264
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5N_2$.	268
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5N_2$.	269
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5N_2$.	269
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5N_2$.	270
g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5N_2$.	270

4. Oxo-carbonsäuren mit
6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6N_2$ (Lactam der Asparagylasparagin- säure)	270
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6N_2$.	271
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6N_2$.	271
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6N_2$.	272
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6N_2$.	273
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6N_2$ (Dipyridoylbernsteinsäure) . . .	273
g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6N_2$ (Indigodicarbonsäure)	273

5. Oxo-carbonsäuren mit
7 Sauerstoffatomen.

Oxidihydropyrazintricarbonsäure .	274
-----------------------------------	-----

6. Oxo-carbonsäuren mit
8 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_4O_8N_2$ (z. B. Euchronsäure a)	274
------------------------------------------------------------------------	-----

	Seite		Seite
G. Oxy-oxo-carbonsäuren.		c) Oxy-oxo-carbonsäuren	
1. <i>Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.</i>		$C_nH_{2n-10}O_5N_2$ 283	
a) Oxy-oxo-carbonsäuren		d) Oxy-oxo-carbonsäuren	
$C_nH_{2n-6}O_4N_2$	275	$C_nH_{2n-20}O_5N_2$	283
b) Oxy-oxo-carbonsäuren		3. <i>Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.</i>	
$C_nH_{2n-10}O_4N_2$	279	a) Oxy-oxo-carbonsäuren	
c) Oxy-oxo-carbonsäuren		$C_nH_{2n-8}O_6N_2$	283
$C_nH_{2n-12}O_4N_2$	279	b) Oxy-oxo-carbonsäuren	
d) Oxy-oxo-carbonsäuren		$C_nH_{2n-12}O_6N_2$	283
$C_nH_{2n-14}O_4N_2$	280	4. <i>Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.</i>	
e) Oxy-oxo-carbonsäuren		a) Oxy-oxo-carbonsäuren	
$C_nH_{2n-18}O_4N_2$	281	$C_nH_{2n-4}O_7N_2$	284
f) Oxy-oxo-carbonsäuren		b) Oxy-oxo-carbonsäuren	
$C_nH_{2n-20}O_4N_2$	281	$C_nH_{2n-16}O_7N_2$	285
2. <i>Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.</i>		5. <i>Oxy-oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.</i>	
a) Oxy-oxo-carbonsäuren		Tetraoxy-indigo-dicarbonssäure . . . 285	
$C_nH_{2n-4}O_5N_2$	281		
b) Oxy-oxo-carbonsäuren			
$C_nH_{2n-6}O_5N_2$	282		

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.		C. Trisulfonsäuren.	
1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3N_2S$		Sulfolobenzenyl-naphthylendiamin-	
[z. B. 3-Methyl-pyrazol-sulfon-		disulfonsäure 296	
säure-(4)] 286		D. Oxy-sulfonsäuren.	
2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3N_2S$ 288		1. <i>Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen.</i>	
3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2S$ 288		a) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$ 296	
4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2S$ 289		b) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$ (z. B. Oxy-methyl-phenazin-sulfonsäure) . . 297	
5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2S$ 289		c) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$ [z. B. Rosindon-sulfonsäure-(8)] 297	
6. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3N_2S$ 290		d) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}ON_2$ (z. B. Oxytribenzophenazin-sulfonsäure) . . 299	
7. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3N_2S$ 290		2. <i>Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.</i>	
8. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3N_2S$		a) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ 300	
(z. B. Benzophenazinsulfonsäure) 290		b) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ (z. B. Safranolsulfonsäure) 300	
9. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3N_2S$		c) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ 300	
(z. B. Dichinolylsulfonsäure) . . 291			
10. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3N_2S$ 292			
11. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3N_2S$ 292			
B. Disulfonsäuren.			
1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_6N_2S_2$. 293			
2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n}O_6N_2S_2$. . 293			
3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6N_2S_2$. 293			
4. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6N_2S_2$. 293			
5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6N_2S_2$. 293			
6. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6N_2S_2$. 294			
7. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6N_2S_2$. 294			
8. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6N_2S_2$			
(z. B. Dichinolyldisulfonsäure) . 295			
9. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6N_2S_2$. 296			
10. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6N_2S_2$. 296			

	Seite		Seite
E. Oxo-sulfonsäuren.		b) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ (z. B. Indigosulfonsäuren)	303
1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.		c) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2N_2$	305
a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$	301	F. Oxy-oxo-sulfonsäuren.	
b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$	301	[Oxy-sulfo-phenyl]-chinoxalon usw.	305
c) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$	302	G. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.	
d) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$	302	Phenyl-phenanthrolin-carbonsäure-sulfonsäure usw.	306
2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.		H. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.	
a) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ (z. B. dehydroindigoschweflige Säure)	302	Oxy-carboxyphenyl-naphthoimidazol-sulfonsäure	307

VI. Selenonsäuren.

Methylpyrazolselenonsäure usw.	307
----------------------------------------	-----

VII. Amine.

A. Monoamine.		Substitutionsprodukte des 3-Amino-1.2-benzo-phenazins (z. B. 3-Chlorrosindulin, 2-Nitro-rosindulin)	355
1. Monoamine $C_nH_{2n+1}N_3$	308	4-Amino-1.2-benzo-phenazin	359
2. Monoamine $C_nH_{2n-1}N_3$ (z. B. 4-Amino-pyrazol, Histamin)	308	6-Amino-1.2-benzo-phenazin	360
3. Monoamine $C_nH_{2n-3}N_3$ (z. B. 5-Amino-4-methyl-pyrimidin)	315	Funktionelle Derivate des 6-Amino-1.2-benzo-phenazins (z. B. gewöhnliches Isorosindulin)	360
4. Monoamine $C_nH_{2n-7}N_3$ (z. B. 6-Amino-indazol, 5-Amino-benzimidazol)	317	7-Amino-1.2-benzo-phenazin	364
5. Monoamine $C_nH_{2n-9}N_3$ (z. B. 6-Amino-chinoxalin)	326	3'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]	366
6. Monoamine $C_nH_{2n-11}N_3$	328	4'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]	367
7. Monoamine $C_nH_{2n-13}N_3$ (z. B. Aminoharman)	329	5'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]	368
8. Monoamine $C_nH_{2n-15}N_3$	331	6'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]	369
Amine $C_{12}H_9N_3$ (z. B. 2-Amino-phenazin)	331	Amine $C_{17}H_{13}N_3$ (z. B. typisches Eurhodin)	369
Amine $C_{13}H_{11}N_3$ (z. B. 5-Amino-2-phenyl-benzimidazol, 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol)	336	Amine $C_{18}H_{15}N_3$ und $C_{19}H_{17}N_3$	374
Amine $C_{14}H_{13}N_3$	342	12. Monoamine $C_nH_{2n-23}N_3$ (z. B. Aminophenyl-phenanthrolin)	374
Amine $C_{15}H_{15}N_3$	344	13. Monoamine $C_nH_{2n-25}N_3$ (z. B. Amino-diphenyl-chinoxalin)	375
9. Monoamine $C_nH_{2n-17}N_3$ (z. B. 2-[2-Amino-styryl]-benzimidazol)	345	14. Monoamine $C_nH_{2n-27}N_3$ (z. B. Amino-dibenzo-phenazin)	377
10. Monoamine $C_nH_{2n-19}N_3$	346	15. Monoamine $C_nH_{2n-31}N_3$	383
11. Monoamine $C_nH_{2n-21}N_3$	346	16. Monoamine $C_nH_{2n-33}N_3$	384
6-Amino-2.3-benzo-phenazin $C_{18}H_{11}N_3$	346	B. Diamine.	
3-Amino-1.2-benzo-phenazin	346	1. Diamine $C_nH_{2n}N_4$	385
Funktionelle Derivate des 3-Amino-1.2-benzo-phenazins (z. B. Rosindulin, N-Phenyl-rosindulin, 12-Amino-rosindulin)	347	2. Diamine $C_nH_{2n-2}N_4$	386
		3. Diamine $C_nH_{2n-6}N_4$	386
		4. Diamine $C_nH_{2n-8}N_4$ (z. B. Diamino-dimethyl-chinoxalin)	387
		5. Diamine $C_nH_{2n-12}N_4$	388

	Seite		Seite
6. Diamine $C_nH_{2n-14}N_4$	388	g) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_2$	436
2.7-Diamino-phenazon $C_{12}H_{10}N_4$	388	h) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$	436
1.3-Diamino-phenazin $C_{12}H_{10}N_4$	389	i) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$ (z. B. Amino-oxy-benzo-phenazin, 3-Amino-rosindon)	437
2.3-Diamino-phenazin	389	k) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}ON_2$	444
2.6-Diamino-phenazin	394	l) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}ON_2$ (z. B. Aminonaphthindon)	444
2.7-Diamino-phenazin mit Pheno-safranin	394	m) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}ON_2$	445
Diamine $C_{13}H_{12}N_4$	399		
Diamine $C_{14}H_{14}N_4$	402	2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.	
7. Diamine $C_nH_{2n-18}N_4$	404	a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$	446
8. Diamine $C_nH_{2n-20}N_4$ (z. B. Diamino-benzophenazin)	405	b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$	446
9. Diamine $C_nH_{2n-22}N_4$	415	c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$	447
10. Diamine $C_nH_{2n-24}N_4$ (z. B. Diamino-diphenyl-chinoxalin)	416	d) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$	447
11. Diamine $C_nH_{2n-26}N_4$ (z. B. Diamino-dibenzo-phenazin)	416	e) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ (z. B. Diamino-dimethoxy-phenazon, Anilinosafraanol)	448
12. Diamine $C_nH_{2n-30}N_4$	419	f) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$	449
13. Diamine $C_nH_{2n-32}N_4$	420	g) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$	449
14. Diamine $C_nH_{2n-48}N_4$	421		
		3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.	
C. Triamine.		a) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$	449
1. Triamine $C_nH_{2n-1}N_5$	421	b) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$	450
2. Triamine $C_nH_{2n-13}N_5$ (Triamino-phenazin)	421	c) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3N_2$	450
3. Triamine $C_nH_{2n-29}N_5$	423		
D. Tetraamine.		F. Oxo-amine.	
1. Tetraamine $C_nH_{2n}N_6$ (Tetraamino-pyrimidin)	423	1. Aminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen.	
2. Tetraamine $C_nH_{2n-12}N_6$ (Tetraaminophenazin)	424	a) Aminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$ (z. B. Pyrimidon, 4-Diäthylamino-antipyrin, 4-Benzalamino-antipyrin, Diantipyrinrot)	450
3. Tetraamine $C_nH_{2n-26}N_6$ oder $C_nH_{2n-28}N_6$	425	b) Aminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$ [z. B. 2-Methylanilino-pyrimidon-(4)]	462
4. Tetraamine $C_nH_{2n-32}N_6$	425	c) Aminoderivate der Mono-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$ (z. B. Amino-oxy-phenazin, 2-Aminoaposafranon, Safraninon)	430
E. Oxy-amine.			
1. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen.			
a) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$ (z. B. 1-Phenyl-4-amino-5-äthoxy-3-methylpyrazol)	425		
b) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$ (z. B. [2-Äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-senfö]	427		
c) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$	429		
d) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$ (z. B. [Amino-oxy-phenyl]-pyridazin)	429		
e) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$	430		
f) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$ (z. B. Amino-oxy-phenazin, 2-Aminoaposafranon, Safraninon)	430		

	Seite
d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$ (z. B. Aminochinazolon, Isopyramidon, 4-Benzalmino-isoantipyrin, Isorubazonsäure)	464
e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$	468
f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$	470
g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_2$ [z. B. 2-[2-Amino-phenyl]-chinoxalon-(3)]	471
h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$	472
i) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}ON_2$	473
k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}ON_2$	473
l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}ON_2$	473

2. Aminoderivate der
Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ (z. B. Acekaffin, Hydroxonsäure, Allantoin, Isoallitursäure, Homoallantoin, Lysinanhidrid)	473
b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ (z. B. Theobromursäure, 4,5-Diamino-uracil)	480
c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ (z. B. 6-Amino-1,4-dioxo-tetrahydrophthalazin, 5-Amino-5-phenylhydantoin)	487
d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$	490
e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ (z. B. Diaminoindigo)	491

3. Aminoderivate der
Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ (z. B. Uramil, Divicin, Pseudoharnsäure, Isoharnsäure, Purpursäure, Thionursäure)	491
b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$	503

4. Aminoderivate der
Tetraoxo-Verbindungen.

Aminoderivate des Indanthrens	503
-----------------------------------------	-----

G. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$	504
b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$	505
c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ (z. B. 5-Benzalmino-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin)	505
d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$	506

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$	506
b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$	507
c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ [z. B. 2-Phenyl-5-amino-7,8-dimethoxyphthalazon-(1)]	508

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

Anilinalloxan usw.	508
----------------------------	-----

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

o-Anisidinalloxan usw.	510
--------------------------------	-----

5. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

Triamino-trioxy-indanthren	511
--------------------------------------	-----

6. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

Tetraamino-tetraoxy-indanthren	511
------------------------------------------	-----

H. Amino-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der
Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ (z. B. Kaffeidin-carbonsäure-(8), Histidin, Carnosin)	511
b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2N_2$	517
c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2N_2$	517
d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2N_2$	518
e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ (z. B. Phenylaposafranincarbonsäure)	518

	Seite
I) Aminoderivate der Monocarbon-säuren $C_nH_{2n-26}O_2N_2$	519
2. <i>Aminoderivate der Dicarbon-säuren.</i>	
Kaffeidin-dicarbon-säure-(2.8) usw.	519
3. <i>Aminoderivate der Tricarbon-säuren.</i>	
Ureido-pyrazin-tricarbon-säure	519
J. Amino-oxo-carbonsäuren.	
a) <i>Aminoderivate der Oxy-carbon-säuren</i> $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ (z. B. Disulfid aus Ergothionein)	520
b) <i>Aminoderivate der Oxy-carbon-säuren</i> $C_nH_{2n-6}O_3N_2$	520
c) <i>Aminoderivate der Oxy-carbon-säuren</i> $C_nH_{2n-18}O_3N_2$ (z. B. Amino-oxo-phenazin-carbonsäure) 520	

	Seite
K. Amino-oxo-carbonsäuren.	
Ergothionein usw.	521
L. Amino-sulfonsäuren.	
1. <i>Aminoderivate der Monosulfonsäuren.</i>	
a) <i>Aminoderivate der Monosulfon-säuren</i> $C_nH_{2n-14}O_3N_2S$	523
b) <i>Aminoderivate der Monosulfon-säuren</i> $C_nH_{2n-22}O_3N_2S$ [z. B. Rosindulin-sulfonsäure-(2)]	523
2. <i>Aminoderivate der Disulfonsäuren.</i>	
Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_{17}H_{12}O_6N_2S_2$	525
M. Amino-oxo-sulfonsäuren.	
Amino-oxo-phenazin-sulfonsäure usw.	526

VIII. Hydroxylamine.

Hydroxylamino-phenazin-hydroxyphenylat usw.	529
-----------------------------------------------------	-----

IX. Hydrazine.

A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.	
1. <i>Monohydrazine</i> $C_nH_{2n}N_4$	530
2. <i>Monohydrazine</i> $C_nH_{2n-2}N_4$	531
3. <i>Monohydrazine</i> $C_nH_{2n-14}N_4$ (z. B. 2-[2-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol)	531
B. Oxy-hydrazine.	
Phenylhydrazino-oxo-methyl-pyrimidin usw.	532

C. Oxo-hydrazine.	
Methylphenylhydrazino-methylpyrimidon usw.	532
D. Hydrazino-oxo-carbonsäuren.	
Hydrazino-dioxy-pyrimidin-carbonsäure	534
E. Hydrazino-oxo-carbonsäuren.	
Phenyl-phenylhydrazino-oxo-tetrahydrochinazolin-carbonsäure usw. 534	

X. Azo-Verbindungen.

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.	
1. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n}N_2$	535
2. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n-2}N_2$ (z. B. 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol)	535
3. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n-8}N_2$ (z. B. Indazolazonaphthol)	540
4. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n-10}N_2$ (z. B. 4-Benzolazo-1.3-diphenyl-pyrazol)	542

5. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n-14}N_2$ (z. B. Nitrobenzol-azo-perimidin)	543
6. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n-16}N_2$	544
7. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n-18}N_2$	546
8. <i>Monoazoderivate der Stammkerne</i> $C_nH_{2n-28}N_2$	546
B. Bis-azo-derivate der Stammkerne.	
Derivat einer Verbindung $C_{13}H_{10}N_6$ 546	

	Seite		Seite
C. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.		c) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ (z. B. Di-oxotetrahydrophthalazin-azoresorcin)	556
1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen.		3. Azoderivate der Trioxo-Verbindungen.	
a) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$ (z. B. 5-Benzolazo-1-phenyl-4-oxy-pyrazol)	547	Benzolazo-diphenyl-barbitursäure usw.	557
b) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$	550	F. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.	
c) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$	551	Diphenyl-tetramethoxy-azophthalazon	558
2. Azoderivate der Trioxo-Verbindungen.		F. Azoderivate der Carbonsäuren.	
Benzolazobarbitursäure	551	Benzolazo-phenyl-methyl-pyrazol-carbonsäure usw.	558
D. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.		G. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.	
1. Azoderivate der Monooxo-Verbindungen.		Benzolazo-phenyl-oxy-pyrazol-carbonsäure usw.	559
a) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$ (z. B. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3), 4-Benzolazo-antipyrin, 4,4'-Azoantipyrin)	551	H. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren.	
b) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$	554	Benzolazo-pyrazolon-carbonsäure usw.	559
c) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$	555	J. Azoderivate der Amine.	
d) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$	555	a) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-1}N_3$ (z. B. Benzolazo-phenyl-diäthylamino-methyl-pyrazol)	560
2. Azoderivate der Dioxo-Verbindungen.		b) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-13}N_3$	561
a) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$	556	K. Azoderivate der Oxy-amine.	
b) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$	556	Benzolazo-phenyl-diäthylamino-äthoxy-methyl-pyrazolin	562

XI. Diazo-Verbindungen.

A. Diazoderivate der Stammkerne.

Indazoldiazohydroxyd usw. 563

B. Diazoderivate der Oxo-Verbindungen.

Phenyl-methyl-pyrazolon-diazonium-hydroxyd, Antipyrindiazonium-hydroxyd usw. 564

C. Diazoderivate der Oxo-carbonsäuren.

Diazouracilcarbonsäure 566

D. Diazoderivate der Amine.

Amino-phenazin-diazoniumchlorid-chlorphenylat usw. 567

XII. Azoxy-Verbindungen.

Dimethyl-tetraphenyl-azoxypyrazol 567

XIII. Nitramine.

Nitramino-methyl-pyrimidin	567
--------------------------------------	-----

XIV. Triazene.

Phenyl-benzoldiazoamino-methyl-benzimidazol, Antipyrindiazodimethylamid usw.	567
--------------------------------------------------------------------------------------	-----

XV. Hydroxytriazene.

Antipyrindiazo-phenylhydroxylamid	568
---------------------------------------------	-----

XVI. Phosphinsäuren.

Phenyl-chlor-methyl-pyrazol-phosphinsäure	569
-----------------------------------------------------	-----

XVII. Arsinsäuren.

Phenazindiarsinsäure usw.	569
-----------------------------------	-----

XVIII. C-Quecksilber-Verbindungen.

Verbindung $C_{22}H_{22}O_2N_4Hg$ usw.	569
------------------------------------------------	-----

Alphabetisches Register für Bd. XXV	570
------------------------------------------------------	------------

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze	621
----------------------------------------------------------	------------

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel	Bearbeitet bis
<i>A.</i>	LIEBIGs Annalen der Chemie	371, 124
<i>A. ch.</i>	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
<i>Am.</i>	American Chemical Journal	42, 541
<i>Am. Soc.</i>	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
<i>Ann. Phys.</i>	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDE- MANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024 247, 657
<i>Ar.</i>	Archiv für Pharmazie	62, 92
<i>Ar. Pth.</i>	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	42, 4918
<i>B.</i>	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	23, 328
<i>Bio. Z.</i>	Biochemische Zeitschrift	[4] 5, 1158
<i>Bl.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France	11, 514
<i>B. Ph. P.</i>	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	1909 II, 2216
<i>C.</i>	Chemisches Zentralblatt	100, 328
<i>Chem. N.</i>	Chemical News	32, 840
<i>Ch. I.</i>	Chemische Industrie	33, 1364
<i>Ch. Z.</i>	Chemiker-Zeitung	149, 1422
<i>C. r.</i>	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	Soweit im Chemisch. Zentrabl. bis 1. I. 1910 referiert
<i>D. R. P.</i>	Patentschrift des Deutschen Reiches	16, 280
<i>El. Ch. Z.</i>	Elektrochemische Zeitschrift	48, 762
<i>Fr.</i>	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESSENIUS)	39 II, 556
<i>G.</i>	Gazzetta Chimica Italiana	63, 484
<i>H.</i>	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	[2] 81, 96
<i>J.</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	71, 482
<i>J. pr.</i>	Journal für Praktische Chemie	30, 758
<i>L. V. St.</i>	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	
<i>M.</i>	Monatshefte für Chemie	
<i>Öf. Fi.</i>	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
<i>Öf. Sv.</i>	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
<i>P. C. H.</i>	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
<i>Ph. Ch.</i>	Zeitschrift für Physikalische Chemie	89, 685
<i>R.</i>	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
<i>R. A. L.</i>	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
<i>Soc.</i>	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
<i>Z.</i>	Zeitschrift für Chemie	
<i>Z. ang. Ch.</i>	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
<i>Z. anorg. Ch.</i>	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
<i>Z. Biol.</i>	Zeitschrift für Biologie	53, 318
<i>Z. El. Ch.</i>	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
<i>Z. Kr.</i>	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
<i>Ж.</i>	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Ge- sellschaft	Soweit im Chemisch. Zentrabl. bis 1. I. 1910 referiert

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
<i>Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.</i>	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
<i>Act. chem. Fenn.</i>	Acta Chemica Fennica
<i>Akad. Amsterdam Versl.</i>	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
<i>Am. J. Pharm.</i>	American Journal of Pharmacy
<i>Am. J. Physiol.</i>	American Journal of Physiology
<i>Am. J. Sci.</i>	American Journal of Science
<i>An. Españ.</i>	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
<i>Ann. Acad. Sci. Fenn.</i>	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
<i>Ann. Chim. applic.</i>	Annali di Chimica applicata
<i>Ann. Physique</i>	Annales de Physique
<i>Ann. scient. Jassy</i>	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
<i>Anz. Krakau. Akad.</i>	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
<i>Apoth. Ztg.</i>	Apotheker-Zeitung
<i>Arb. Gesundh.-Amt</i>	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
<i>Arch. Anat. Physiol.</i> (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
<i>Arch. Farm. speriment.</i>	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
<i>Arch. Hyg.</i>	Archiv für Hygiene
<i>Arch. Sci. phys. nat.</i> Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
<i>Ark. Kem. Min.</i>	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
<i>Atti Accad. Torino</i>	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
<i>Ber. Dtsch. pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
<i>Ber. Heidelberg Akad.</i>	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
<i>Berl. Klin. Wchschr.</i>	Berliner Klinische Wochenschrift
<i>Biochem. J.</i>	Biochemical Journal
<i>Bl. Acad. Belg.</i>	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
<i>Bl. Assoc. Chimistes de</i> <i>Sucr. et Dist.</i>	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
<i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
<i>Bl. Soc. Natural.</i> Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
<i>Boll. chim. farm.</i>	Bolletino chimico-farmaceutico
<i>Brennstoffchemie</i>	Brennstoff-Chemie
<i>Bulet.</i>	Buletinul Societatii de Stiinte din Bucuresti
<i>Bull. Bur. Mines</i>	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
<i>Carnegie Inst. Publ.</i>	Carnegie Institution of Washington, Publications
<i>C. Bakt. Parasitenk.</i>	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
<i>C. Bioch. Bioph.</i>	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
<i>Chemische Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.</i>	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
<i>Chem. met. Eng.</i>	Chemical and Metallurgical Engineering
<i>Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.</i>	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
<i>Chem. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Colleg.</i>	Collegium
<i>C.r. Trav. Lab. Carlsberg</i>	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
<i>D.</i> <i>Danske Videnskab.</i> <i>Selskab</i> <i>Dtsch. med. Wchschr.</i> <i>Färber-Ztg.</i> <i>Farbenztg.</i> <i>Finska Kemistsam-</i> <i>fundets Medd.</i> <i>Fortschr. Ch., Phys.,</i> <i>phys. Ch.</i> <i>Frdl.</i> <i>Ges. Abh. z. Kenntnis</i> <i>der Kohle</i> <i>Gildem.-Hoffm. ¹⁾</i> <i>Giorn. Farm. Chim.</i> <i>Gm.</i> <i>Groth, Ch. Kr.</i> <i>Helv.</i> <i>J. biol. Chem.</i> <i>J. Chim. phys.</i> <i>J. Franklin Inst.</i> <i>J. Gasbel.</i> <i>J. ind. eng. Chem.</i> <i>J. Inst. Brewing</i> <i>J. Landw.</i> <i>J. Pharmacol. exp. Ther.</i> <i>J. Pharm. Chim.</i> <i>J. phys. Chem.</i> <i>J. Physiology</i> <i>J. Soc. chem. Ind.</i> <i>J. Th.</i> <i>J. Washington Acad.</i> <i>Kali</i> <i>Koll. Beih.</i> <i>Koll. Z.</i> <i>Mem. and Pr. Manche-</i> <i>ster Lit. and Phil. Soc.</i> <i>Midl. Drug. Pharm.</i> <i>Rev.</i> <i>Mitt. Lebensmittel-</i> <i>unters. u. Hyg.</i> <i>Monit. scient.</i> <i>Münch. med. Wchschr.</i> <i>Nachr. landw. Akad.</i> <i>Petrovsko-</i> <i>Rasumovskoje</i> <i>Naturwiss.</i> <i>Öst.-ung.Z.Zucker-Ind.</i>	<i>DINGLERs Polytechnisches Journal</i> <i>Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske</i> <i>Meddelelser</i> <i>Deutsche medizinische Wochenschrift</i> <i>Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farben-</i> <i>verbrauch (seit 1920: Textilberichte)</i> <i>Farben-Zeitung</i> <i>Finska Kemistsamfundets Meddelanden</i> <i>Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie</i> <i>FRIEDLAENDERs Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin.</i> <i>Von 1888 an</i> <i>Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle</i> <i>E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl.</i> <i>von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig</i> <i>(1928—1931)</i> <i>Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini</i> <i>L. GMELINs Handbuch der Organischen Chemie. 4. Aufl. 5 Bände</i> <i>und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)</i> <i>P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906</i> <i>bis 1919)</i> <i>Helvetica Chimica Acta</i> <i>Journal of Biological Chemistry</i> <i>Journal de Chimie physique</i> <i>Journal of the Franklin Institute</i> <i>Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten</i> <i>sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasser-</i> <i>fach)</i> <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i> <i>Journal of the Institute of Brewing</i> <i>Journal für Landwirtschaft</i> <i>Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics</i> <i>Journal de Pharmacie et de Chimie</i> <i>Journal of Physical Chemistry</i> <i>Journal of Physiology</i> <i>Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and</i> <i>Industry)</i> <i>Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie</i> <i>Journal of the Washington Academy of Sciences</i> <i>Kali</i> <i>Kolloidchemische Beihefte</i> <i>Kolloid-Zeitschrift</i> <i>Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philo-</i> <i>sophical Society</i> <i>Midland Druggist and pharmaceutical Review</i> <i>Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung</i> <i>und Hygiene</i> <i>Moniteur Scientifique</i> <i>Münchener medizinische Wochenschrift</i> <i>Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-</i> <i>Rasumovskoje</i> <i>Naturwissenschaften</i> <i>Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und</i> <i>Landwirtschaft</i>

¹⁾ Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
<i>Petroleum</i>	Petroleum
<i>Pflügers Arch. Physiol.</i>	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
<i>Pharm. J.</i>	Pharmaceutical Journal (London)
<i>Pharm. Post</i>	Pharmazeutische Post
<i>Philippine J. Sci.</i>	Philippine Journal of Science
<i>Phil. Mag.</i>	Philosophical Magazine and Journal of Science
<i>Phil. Trans.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
<i>Photographic J.</i>	The Photographic Journal (London)
<i>Phys. Rev.</i>	Physical Review
<i>Phys. Z.</i>	Physikalische Zeitschrift
<i>Pr. Cambridge Soc.</i>	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
<i>Pr. chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society (London)
<i>Pr. Imp. Acad. Tokyo</i>	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
<i>Pr. Roy. Irish Acad.</i>	Proceedings of the Royal Irish Academy
<i>Pr. Roy. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society (London)
<i>Pr. Roy. Soc. Edinburgh</i>	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
<i>Schimmel & Co. Ber.</i>	Berichte von SCHIMMEL & Co.
<i>Schultz, Tab. ¹⁾</i>	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
<i>Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
<i>Skand. Arch. Physiol.</i>	Skandinavisches Archiv für Physiologie
<i>Svensk Kemisk Tidskr.</i>	Svensk Kemisk Tidskrift
<i>Therapeut. Monatsh.</i>	Therapeutische Halbmonatshefte
<i>Trans. New Zealand Inst.</i>	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
<i>Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.</i>	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
<i>Z. exp. Path. Ther.</i>	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
<i>Z. ges. Naturw.</i>	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
<i>Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
<i>Z. Nahr.-Genußm.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
<i>Z. öffentl. Ch.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie
<i>Z. wiss. Mikr.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
<i>Z. wiss. Phot.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
<i>Z. Zuckerind. Böhmen</i>	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der öchoslowakischen Republik)

¹⁾ Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.	= linear
ac.	= alicyolisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol	= Gramm-Molekül (Molekulargewicht in Gramm)
akt.	= aktiv	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
alkal.	= alkalisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkoh.	= alkoholisch	ms-	= meso-
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
Anm.	= Anmerkung	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
At.-Gew.	= Atomgewicht	p-	= para-
Atm.	= Atmosphäre	prim.	= primär
Aufl.	= Auflage	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
BASF	= Badische Anilin- und Soda-fabrik	%	= Prozent
Bd.	= Band	%ig	= prozentig
ber.	= berechnet	racem.	= racemisch
bezw.	= beziehungsweise	RV	= Reduktionsvermögen
ca.	= circa	s.	= siehe
D	= Dichte	S.	= Seite
D ⁴	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s. a.	= siehe auch
Darst.	= Darstellung	sek.	= sekundär
Dielekt.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
E	= Erstarrungspunkt	spezif.	= spezifisch
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.	= geminal	s. u.	= siehe unten
Hptw.	= Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	symm.	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer ¹⁾
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.	= tertiär
korr.	= korrigiert	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp ₇₆₀	= Siedepunkt unter 760 mm Druck	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		w&Br.	= w&Brig
		Zers.	= Zersetzung

¹⁾ Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m ² , cm ² , mm ²	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m ³ , cm ³ , mm ³	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec ²
megadyn	=	10 ⁶ dyn
bar	=	dyn/cm ²
megabar	=	10 ⁶ bar
Å	=	10 ⁻⁷ mm
mμ	=	10 ⁻⁶ mm
μ	=	10 ⁻³ mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

DRITTE ABTEILUNG.

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

10. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 N).

(SCHLUSS.)

III. Oxo-Verbindungen. (SCHLUSS.)

F. Oxy-oxo-Verbindungen.

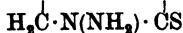
1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$.

1. 4-Oxy-2-oxo-imidazolidin, 4-Oxy-imidazolidon-(2) $C_3H_6O_2N_2 =$
 $HO \cdot HC \text{---} NH$



1-Amino-3-phenyl-4-äthoxy-thioimidazolidon-(2) $C_{11}H_{15}ON_2S =$
 $C_6H_5 \cdot O \cdot HC \text{---} N \cdot C_6H_5$



B. Beim Kochen von 4-Phenyl-2-acetetyl-thiosemicarbazid
(Bd. XII, S. 413) mit verd. Salzsäure (E. FISCHER, HUNSALZ, B. 27, 184, 2204). — Liefert
beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° 1-Amino-3-phenyl-imidazol-
thion-(2) (F., H., B. 27, 2205). — $C_{11}H_{15}ON_2S + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 175°
(Zers.) (F., H., B. 27, 185). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem
Alkohol.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_8O_2N_2$.

1. *5-Oxy-2-oxo-hexahydropyrimidin, N,N'-[β-Oxy-trimethylen]-harnstoff* $C_4H_8O_2N_2 = HO \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH \\ CH_2 \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, wurde in geringer Menge und unreiner Form neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Dialursäure (S. 85) in schwefelsaurer Lösung an einer Blei-Kathode erhalten (TAFEL, REINDL, B. 84, 3289). — Krystalle (aus Alkohol).

2. *4-Oxy-5-oxo-3-methyl-pyrazolidin, 4-Oxy-3-methyl-pyrazolidon-(5)*
 $C_4H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{array}$

1-Phenyl-3.4-dibrom-4-oxy-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5), 4-Oxy-antipyrin-dibromid $C_{11}H_{12}O_2N_2Br_2 = \begin{array}{c} HO \cdot BrC \text{---} CBr \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ s. Bd. XXIV, S. 279.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1. *5 (bezw. 3)-Oxy-3 (bezw. 5)-oxo-pyrazolin, 5 (bezw. 3)-Oxy-pyrazolon-(3 bzw. 5)* $C_3H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} HC \text{---} CO \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot NH \cdot NH \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} H_3C \text{---} CO \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot N \cdot NH \end{array}$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 241.

1-Phenyl-5 (bezw. 3)-oxy-pyrazolon-(3 bzw. 5) $C_8H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} HC \text{---} CO \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$
 bzw. $\begin{array}{c} HC \text{---} CO \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} H_3C \text{---} CO \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 241.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_8O_2N_2$.

1. *5-Oxy-3-oxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyrazin* $C_4H_8O_2N_2 = HN < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(OH) \\ CH_2 \text{---} CO \end{smallmatrix} > N$
 ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-piperazin, Bd. XXIV, S. 269.

1-Benzolsulfonyl-5-äthoxy-3-oxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyrazin $C_{12}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5) \\ CH_2 \text{---} CO \end{smallmatrix} > N$. B. Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 4-Benzolsulfonyl-2.6-dioxo-piperazins (Bd. XXIV, S. 270) in Äther bei Zimmertemperatur (JOHNSON, McCOLLUM, Am. 35, 65). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130—132°.

2. *4-Oxy-5 (bezw. 3)-oxo-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazolin, 4-Oxy-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazolon-(5 bzw. 3)* $C_4H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{array}$

1-Phenyl-4-oxy-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$
 bzw. $\begin{array}{c} HO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 270.

1-Phenyl-4-oxy-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Oxy-antipyrin $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.5-dioxo-2.3-dimethyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 273.

1-Phenyl-4-methoxy-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Methoxy-antipyrin
 $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ B. Beim Kochen von je 1 Mol 4-Oxy-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) und Natriummethylat-Lösung mit überschüssigem Methyljodid (KNORR, PSCHORR, A. 293, 54). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Wasser, schwer löslich in Petroläther. — Wirkt antipyretisch und anästhesierend.

1-Phenyl-4-äthoxy-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Äthoxy-antipyrin $C_{13}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ B. Analog der vorangehenden Verbindung (KNORR, PSCHORR, A. 293, 55). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin. — Wirkt antipyretisch und anästhesierend.

1-Phenyl-4-benzoyloxy-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Benzoyloxy-antipyrin
 $C_{18}H_{18}O_3N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus 4-Oxy-antipyrin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (KNORR, PSCHORR, A. 293, 53). — Krystalle (aus Toluol). F: 139°. Leicht löslich in Äther und Toluol, unlöslich in Wasser.

Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazoliny]-(4)]-sulfid, „Thiophenylmethyl-pyrazolon“ $C_{30}H_{18}O_2N_4S = \left[\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} CH \\ | \quad \quad | \\ N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \right]_2 S$ bezw. desmotrope Formen. B. Durch Einw. von 2 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol Thiacetessigester (Bd. III, S. 870) in Eisessig bei Zimmertemperatur (MICHAELIS, PHILIPS, B. 23, 560; BUCHKA, SPRAGUE, B. 23, 849, 852; M., B. 23, 2476; SPR., Soc. 59, 332). Aus 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1 Mol „Schwefeldichlorid“ in Chloroform (B., SPR.; SPR.). — Krystallisiert aus Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol mit Krystallflüssigkeit, die langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen auf 100° entweicht (B., SPR.; SPR.). Zersetzt sich bei ca. 183° (B., SPR.), 185° (M., PH.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol (M., PH.; B., SPR.). Leicht löslich in Alkalilauge, die Lösungen sind farblos; löslich in Ammoniak und Barytwasser mit gelber Farbe; leicht löslich in konz. Schwefelsäure (SPR.). — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (M., PH.) neben einer geringen Menge 4,4'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4138) (B., SPR.); beim Erwärmen mit 1 Mol Phenylhydrazin in Chloroform entsteht außer den beiden genannten Verbindungen noch Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazoliny]-(4)]-disulfid (s. u.) (SPR.). — $C_{30}H_{18}O_2N_4S + HCl + C_2H_5O$. Krystalle (aus Alkohol) (B., SPR.; SPR.). — Acetat $C_{30}H_{18}O_2N_4S + C_2H_5O_2$. Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 160–161°; leicht löslich in kaltem Alkohol (M.).

Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazoliny]-(4)]-disulfid $C_{20}H_{12}O_2N_4S_2 = \left[\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} CH \cdot S \\ | \quad \quad | \\ N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \right]_2$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 1 Mol Thiacetessigester mit 2 Mol Phenylhydrazin auf 100° (SPRAGUE, Soc. 59, 337). Durch Einw. von Schwefelchlorür auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Chloroform (SPR.). Zur Bildung vgl. a. den vorangehenden Artikel. — Gelblich, amorph. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilauge, Erdalkalilauge und Ammoniak. — Liefert beim Kochen mit Anilin 4,4'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4138), beim Erhitzen mit Phenylhydrazin dieselbe Verbindung neben 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_8O_2N_2$.

1. 3¹ (bezw. 5¹)-Oxy-5 (bezw. 3)-oxo-3,4 (bezw. 4,5)-dimethyl-pyrazolin, 4-Methyl-3 (bezw. 5)-oxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_5H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3 \cdot OH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot OH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{array}$.

1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot OH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ B. Beim Kochen von 1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-brommethyl-pyrazolon-(5) mit Wasser (Höchstes Farbw., D. R. P. 206637; C. 1909 I, 806; Frdl. 9, 957). — Prismen. F: 170°.

1-[4-Nitro-phenyl]-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{13}O_4N_3 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Kochen von 1-[4-Nitro-phenyl]-2,4-dimethyl-
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \cdot CH_3$
 3-acetoxymethyl-pyrazolon-(5) (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 214716; C. 1909 II, 1510; *Frdl.* 9, 959). — Gelbe Krystalle. F: 178—179°.

1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-oxymethyl-pyrazolon-(3) $C_{13}H_{14}O_3N_3 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Kochen von 1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-brommethyl-
 $OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$
 pyrazolon-(3) mit Wasser (Höchstes Farbw., D. R. P. 208593; C. 1909 I, 1282; *Frdl.* 9, 958).
 — Krystalle (aus Essigester). F: 137—139°.

1-[4-Nitro-phenyl]-2,4-dimethyl-3-acetoxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{15}O_5N_3 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 1-[4-Nitro-phenyl]-2,4-di-
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \cdot CH_3$
 methyl-3-brommethyl-pyrazolon-(5) mit Alkaliacetat und Eisessig (Höchstes Farbw., D. R. P. 214716; C. 1909 II, 1510; *Frdl.* 9, 959). — Gelbe Krystalle. F: 163—164°.

1-[4-Amino-phenyl]-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{15}O_4N_3 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-2,4-dimethyl-
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot N \cdot CH_3$
 3-oxymethyl-pyrazolon-(5) oder 1-[4-Nitro-phenyl]-2,4-dimethyl-3-acetoxymethyl-pyrazo-
 lon-(5) mit Zinn und Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 214716; C. 1909 II, 1510; *Frdl.* 9, 959).
 — Prismen (aus Wasser). F: 249°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5)
 $C_{14}H_{19}O_3N_3 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Erhitzen von 1-[4-Amino-
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2) \cdot N \cdot CH_3$
 phenyl]-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) mit Methyljodid und Methanol im Auto-
 klaven oder mit Dimethylsulfat auf 90—100° (Höchstes Farbw., D. R. P. 214716; C. 1909 II,
 1510; *Frdl.* 9, 959). — Krystalle (aus Wasser). F: 212—213°. Leicht löslich in Alkohol und
 Chloroform, schwer in kaltem Wasser, Benzol und Essigester.

2. 4¹-Oxy-5 (bezw. 3)-oxo-3,4 (bezw. 4,5)-dimethyl-pyrazolin,
 3 (bezw. 5)-Methyl-4-oxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_6H_8O_3N_2 =$
 $HO \cdot CH_2 \cdot HC \equiv C \cdot CH_3$ bzw. $HO \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $OC \cdot NH \cdot N$ bzw. $OC \cdot NH \cdot NH$

1-Phenyl-3-methyl-4-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{13}O_3N_2 =$
 $HO \cdot CH_2 \cdot HC \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von 1-Phenyl-
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$
 3-methyl-4-[5-oxo-2,4,6-trioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-pyrazolon-(5)

$C_6H_5 \cdot N \begin{cases} CO \cdot CH \\ N = C \cdot CH_2 \end{cases} \begin{cases} C(OH) \cdot CO \\ CO \cdot NH \cdot CO \end{cases} NH$ (Syst. No. 4172) oder der Verbindung $C_{13}H_{11}O_4N_3$
 (Umwandlungsprodukt der genannten Verbindung) mit verd. Kalilauge (PELLIZZARI, G. 19,
 400; A. 255, 233). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). Zersetzt sich gegen 185°;
 unlöslich in Äther, Benzol und Wasser (P.). — Liefert beim Erhitzen auf den Zersetzungs-
 punkt oder beim Kochen mit Alkohol, Essigsäure oder Essigsäureanhydrid 4,4'-Methenyl-
 bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4139) (P.; vgl. STOLZ, J. pr. [2] 55, 169).

3. 3-Oxy-5-oxo-4,4-dimethyl-Δ²-pyrazolin, 3-Oxy-4,4-dimethyl-
 pyrazolon-(5) $C_8H_8O_3N_2 =$
 $(CH_3)_2C \equiv CO$
 $HO \cdot C : N \cdot NH$

1-Phenyl-3-oxy-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{13}O_3N_2 =$ $(CH_3)_2C \equiv CO$ ist
 $HO \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5$
 desmotrop mit 1-Phenyl-3,5-dioxo-4,4-dimethyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 288.

1-Phenyl-3-benzoyloxy-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}O_3N_2 =$
 $(CH_3)_2C \equiv CO$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln von 1-Phenyl-3-oxy-4,4-dimethyl-pyrazo-
 lon-(5) mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, SCHENK, B. 41, 3865). — Krystalle
 (aus Alkohol). F: 80°. Unlöslich in Alkaliläugen.

1-Phenyl-3-benzolsulfonyloxy-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}O_4N_2S =$
 $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \text{---} CO \\ \text{---} SO_2 \cdot O \cdot C : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{array}$ *B.* Beim Schütteln von 1-Phenyl-3-oxy-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Benzolsulfoclorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, SCHENK, *B.* 41, 3865). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°.

4. 2-Oxy-5 (bezw. 4)-oxo-4,4 (bezw. 5,5)-dimethyl-Δ²-imidazolin, 2-Oxy-4,4 (bezw. 5,5)-dimethyl-imidazolon-(5 bezw. 4) (5,5-Dimethyl-hydantoin)
 $C_6H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} N \\ \text{OC} \cdot NH \end{array} > C \cdot OH \text{ bzw. } \begin{array}{c} (CH_3)_2C \cdot NH \\ \text{OC} \text{---} N \end{array} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,5-Dioxo-4,4-dimethyl-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 289.

1-Phenyl-2-methylmercapto-4,4-dimethyl-imidazolon-(5) $C_{12}H_{14}ON_2S =$
 $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \text{---} N \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \end{array} > C \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-5,5-dimethyl-2-thio-hydantoin mit Methyljodid und Kalilauge (BAILEY, RANDOLPH, *B.* 41, 2503). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder aus verd. Alkohol). F: 96° (korr.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Bromwasser 3-Phenyl-5,5-dimethyl-hydantoin. — $2C_{12}H_{14}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbenes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 240°. Sehr schwer löslich. — Pikrat $C_{12}H_{14}ON_2S + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (korr.).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_2N_2$.

1. 3¹ (bezw. 5¹)-Oxy-5 (bezw. 3)-oxo-3 (bezw. 5)-methyl-4-äthyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5) - Oxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_6H_{10}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_2 \cdot OH \\ \text{OC} \cdot NH \cdot \dot{N} \end{array} \text{ bzw. } C_2H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_2 \cdot OH \\ \text{OC} \cdot NH \cdot NH \end{array}$

2-Methyl-1-phenyl-3-oxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{16}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_2 \cdot OH \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N} \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-2-methyl-3-brommethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) mit Wasser (Höchstes Farbw., D. R. P. 206637; *C.* 1909 I, 806; *Frdl.* 9, 957). — Nadeln (aus Wasser). F: 122—123°.

2. 4¹-Oxy-5 (bezw. 3)-oxo-3 (bezw. 5)-methyl-4-äthyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5) - Methyl-4-α-oxy-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_6H_{10}O_2N_2 =$
 $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot HC \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot \dot{N} \end{array} \text{ bzw. } CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot NH \end{array}$

1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[β,β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-pyrazolon-(5)
 $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl_3 = \begin{array}{c} CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N} \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen der Lösung äquivalenter Mengen von Antipyrin und Chloralhydrat in wenig Wasser (KREY, Dissertation [Jena 1892], S. 32; vgl. REUTER, *Apoth. Ztg.* 5 [1890], 45). Beim Erhitzen von Hypnal (Bd. XXIV, S. 31) über seinen Schmelzpunkt (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 331). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 197° (K.), 186—187° (B., CH.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (B., CH.). — Besitzt keine hypnotische Wirkung (FILEHNE, *Berl. Klin. Wchschr.* 30 [1893], 105).

1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[β,β,β-trichlor-α-acetoxy-äthyl]-pyrazolon-(5)
 $C_{15}H_{15}O_3N_2Cl_3 = \begin{array}{c} CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N} \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[β,β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-pyrazolon-(5) beim Kochen mit Acetanhydrid (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 337). Beim Erhitzen von Hypnal mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Zinkchlorid (B., CH., *A. ch.* [6] 27, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154—155°.

3. 4¹-Oxy-5 (bezw. 3)-oxo-3 (bezw. 5)-methyl-4-äthyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5) - Methyl-4-β-oxy-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_6H_{10}O_2N_2 =$
 $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot \dot{N} \end{array} \text{ bzw. } HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot NH \end{array}$

3-Methyl-4- $[\beta$ -acetoxy-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid $C_9H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid auf γ -Acetoxy- α -acetyl-buttersäure-methylester oder -äthylester in wäßrig-alkoholischer Lösung (HALLER, MARCH, *C. r.* **139**, 99; *Bl.* [3] **33**, 620). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O_2N_2$.

1. **4²-Oxy-5 (bezw. 3) - oxo-3 (bezw. 5) - methyl-4-propyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5) - Methyl-4- $[\beta$ -oxy-propyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3)** $C_7H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$

3-Methyl-4- $[\gamma$ -chlor- β -oxy-propyl]-pyrazolon-(5) $C_7H_{11}O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat auf δ -Chlor- α -acetyl- γ -valerolacton (TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1981). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150,5°.

2. **3-Oxy-5-oxo-4.4-diäthyl- Δ^2 -pyrazolin, 3-Oxy-4.4-diäthyl-pyrazolon-(5)** $C_7H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C \text{---} CO$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-4.4-diäthyl-pyrazolidin, *Bd.* XXIV, S. 301.

1-Phenyl-3-oxy-4.4-diäthyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{16}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C \text{---} CO$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.5-dioxo-4.4-diäthyl-pyrazolidin, *Bd.* XXIV, S. 301.

1-Phenyl-3-acetoxy-4.4-diäthyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{18}O_3N_2 = (C_2H_5)_2C \text{---} CO$ *B.* Aus 1-Phenyl-3-oxy-4.4-diäthyl-pyrazolon-(5), Acetanhydrid und Natriumacetat bei 130—135° (CONRAD, ZART, *B.* **39**, 2286). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in Benzol und Essigester; 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,008 g.

1-Phenyl-3-benzoyloxy-4.4-diäthyl-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2C \text{---} CO$ *B.* Aus 1-Phenyl-3-oxy-4.4-diäthyl-pyrazolon-(5) und Benzoylchlorid bei 150° (C., Z., *B.* **39**, 2286). — Prismen. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol; unlöslich in Wasser, Natronlauge und Säuren.

6. 3-Oxy-5-oxo-4.4-dipropyl- Δ^2 -pyrazolin, 3-Oxy-4.4-dipropyl-pyrazolon-(5) $C_9H_{14}O_2N_2 = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2C \text{---} CO$

1-Phenyl-3-oxy-4.4-dipropyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{20}O_2N_2 = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2C \text{---} CO$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.5-dioxo-4.4-dipropyl-pyrazolidin, *Bd.* XXIV, S. 307.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. **4-Oxy-3-oxo-dihydropyridazin, 4-Oxy-pyridazon-(3)** $C_4H_4O_2N_2 = HO \cdot C \cdot CO \cdot NH$

2-Phenyl-5-brom-4-phenoxy-pyridazon-(3) $C_{16}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$ *B.* Beim Kochen von Mucophenoxybromsäure-phenylhydrazon (*Bd.* XV, S. 391) mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1013). — Gelbliche

Nädelchen (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Ligroin; unlöslich in kalter verdünnter Soda-Lösung.

2. **4-Oxy-2-oxo-dihydropyrimidin, 4-Oxy-pyrimidon-(2) (Uracil)**

$C_4H_4O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(OH):N \\ CH-NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 312.

4-Methoxy-2-imino-dihydropyrimidin bzw. 4-Methoxy-2-amino-pyrimidin

$C_5H_7ON_3 = HC \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3):N \\ CH-NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3):N \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Durch Reduktion von 6-Chlor-4-methoxy-2-amino-pyrimidin mit Zinkstaub und wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure bei 40° (GABRIEL, COLMAN, B. 36, 3381). — Wie Pyrimidin riechende Tafeln oder Säulen (aus Essigester). F: 118,5—120°. Kp_{760} : 274°. Ist bei 50° merklich flüchtig. Löslich in warmem Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. — Beim Eindampfen mit rauchender Salzsäure entsteht 4-Oxy-2-amino-pyrimidin. — $2C_5H_7ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Säulen. Sintert gegen 236°. Schmilzt nicht bis 278°.

4-Methoxy-2-phenylimino-dihydropyrimidin bzw. 4-Methoxy-2-anilino-pyrimidin

$C_{11}H_{11}ON_3 = HC \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3):N \\ CH-NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3):N \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 4-Oxy-2-anilino-pyrimidins bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNSON, HEYL, Am. 38, 241). Neben 3-Methyl-2-anilino-pyrimidon-(4) beim Erwärmen von 4-Oxy-2-anilino-pyrimidin mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (J., H.). Aus 4-Chlor-2-anilino-pyrimidin durch Behandeln mit Natriummethylat-Lösung (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit 20%iger Salzsäure 4-Oxy-2-anilino-pyrimidin.

6-Chlor-4-methoxy-2-imino-dihydropyrimidin bzw. 6-Chlor-4-methoxy-2-amino-pyrimidin

$C_5H_6ON_3Cl = HC \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3):N \\ CCl-NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3):N \\ CCl-N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei 1½-stdg. Erhitzen von 2.6-Dichlor-4-methoxy-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (GABRIEL, COLMAN, B. 36, 3381). Aus 4.6-Dichlor-2-amino-pyrimidin und Natriummethylat-Lösung im Rohr bei 100° (G., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure 4-Methoxy-2-amino-pyrimidin.

4-Methylmercapto-pyrimidon-(2) bzw. 2-Oxy-4-methylmercapto-pyrimidin

$C_5H_6ON_2S = HC \begin{smallmatrix} C(S \cdot CH_3):N \\ CH-NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(S \cdot CH_3):N \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von 6-Thio-uracil mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (WHEELER, JOHNSON, Am. 42, 34). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 205°. — Liefert beim Erwärmen mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge 1-Benzyl-4-methylmercapto-pyrimidon-(2).

1-Methyl-4-methylmercapto-pyrimidon-(2) $C_6H_8ON_2S = HC \begin{smallmatrix} C(S \cdot CH_3):N \\ CH-N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$.

B. Beim Erwärmen von 6-Thio-uracil mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (WHEELER, JOHNSON, Am. 42, 34). — Nadeln (aus Benzol). F: 124°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform und siedendem Essigester. — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in 3-Methyl-uracil über.

1-Benzyl-4-methylmercapto-pyrimidon-(2) $C_{11}H_{11}ON_2S =$

$HC \begin{smallmatrix} C(S \cdot CH_3):N \\ CH-N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erwärmen von 2-Oxy-4-methylmercapto-pyrimidin mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (WHEELER, JOHNSON, Am. 42, 35). — Prismen (aus Alkohol). F: 148—149°. — Geht beim Kochen mit Salzsäure in 3-Benzyl-uracil über.

3. **5-Oxy-2-oxo-dihydropyrimidin, 5-Oxy-pyrimidon-(2)** $C_4H_4O_2N_2 =$

$HO \cdot C \begin{smallmatrix} CH=N \\ CH \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$.

5-Äthoxy-2-phenylimino-dihydropyrimidin bzw. **5-Äthoxy-2-anilino-pyrimidin** $C_{15}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-anilino-pyrimidin mit Zinkstaub und Wasser (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 248). — Prismen (aus Alkohol). F: 130° bis 131°. Schwer löslich in Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4-Chlor-5-äthoxy-2-phenylimino-dihydropyrimidin bzw. **4-Chlor-5-äthoxy-2-anilino-pyrimidin** $C_{15}H_{14}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CCl}=\text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CCl}=\text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Oxy-5-äthoxy-2-anilino-pyrimidin beim Erwärmen mit Phosphoroxchlorid (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 247). — Prismen (aus Alkohol). F: 111–112°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. 2-Oxy-4-oxo-dihydropyrimidin, 2-Oxy-pyrimidon-(4) (Uracil) $C_4H_4O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{OH}$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2,4-Dioxo-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 312.

2-Methylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-methylmercapto-pyrimidin** $C_5H_6ON_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \cdot \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Natrium-formylessigsäureäthylester mit jodwasserstoffsäurem S-Methyl-isothioharnstoff in Natronlauge (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 483). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 198–199° (WH., M.). Löslich in Alkohol und Aceton (WH., M.). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Uracil (WH., M.; WH., BRISTOL, *Am.* 33, 447). — $C_5H_6ON_2S + HCl$. Platten (aus Eisessig). F: 189° (Zers.) (WH., BR.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin** $C_6H_8ON_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \cdot \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff und Formylessigsäureäthylester in Natronlauge (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 484). Durch Einw. von Äthyljodid auf 2-Thio-uracil in Natriumäthylat-Lösung (WH., LIDDLE, *Am.* 40, 554). — Prismen oder Pyramiden (aus Alkohol). F: 152° (WH., M.). Leicht löslich in heißem Wasser (WH., M.). — Gibt bei Einw. von Brom in Eisessig 5-Brom-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (WH., JOHNSON, *Am.* 31, 603). Bei Behandlung mit Jod und Natronlauge erhält man 5-Jod-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (JOHNSON, JOHNS, *J. biol. Chem.* 1, 310). Liefert beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 5-Nitro-uracil (WH., BRISTOL, *Am.* 33, 442). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff bei 170° 2-Thio-uracil (WH., L., *Am.* 40, 557). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Uracil (WH., M.). Beim Erwärmen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht 3-Methyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (JOHNSON, HEYL, *Am.* 37, 633) neben geringeren Mengen einer, nicht näher beschriebenen, Verbindung [1-Methyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4)], die beim Kochen mit Salzsäure 3-Methyl-uracil liefert (WH., JOHNSON, *Am.* 42, 36). Gibt beim Erwärmen mit Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung [2-Äthylmercapto-4-oxo-dihydropyrimidyl-(1)]-essigsäureäthylester (S. 11) (WH., L., *Am. Soc.* 30, 1153). Geht beim Erwärmen mit o-Toluidin in 2-o-Toluidino-pyrimidon-(4) über (JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 140).

2-Propylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-propylmercapto-pyrimidin** $C_7H_{10}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \cdot \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus bromwasserstoffsäurem S-Propyl-isothioharnstoff und Natrium-formylessigsäureäthylester in Natronlauge (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 441). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

2-Isobutylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-isobutylmercapto-pyrimidin** $C_9H_{14}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \cdot \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WH., BR., *Am.* 33, 441). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 107°.

2-Isoamylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-isoamylmercapto-pyrimidin** $C_9H_{14}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_4H_9$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \cdot \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_4H_9$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog 2-Propylmercapto-pyrimidon-(4) (s. o.) (WH., BR., *Am.* 33, 441). — Platten (aus 50%igem Alkohol). F: 115°.

2-Benzylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. **4-Oxy-2-benzylmercapto-pyrimidin** $C_{11}H_{10}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 2-Thio-uracil mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 40, 554). — Prismen (aus Alkohol). F: 192—193°. Löslich in etwa 16 Tln. heißem und in 50 Tln. kaltem Alkohol; unlöslich in Wasser und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad Benzylmercaptan und Uracil. — $NaC_{11}H_9ON_2S + 3H_2O$. Platten. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

2-Carboxymethylmercapto-pyrimidon-(4), **8-[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure** bezw. **4-Oxy-2-carboxymethylmercapto-pyrimidin**, **8-[4-Oxy-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure** $C_6H_5O_2N_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von S-[4-Oxy-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure-äthylester (s. u.) mit Kalilauge auf dem Wasserbad (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 40, 553). — Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol); krystallisiert aus Wasser je nach den Bedingungen wasserfrei oder mit 1 H_2O . F: 178°. — Beim Kochen mit Wasser entstehen Thioglykolsäure und Uracil.

Äthylester $C_8H_{10}O_2N_2S = N_2C_4H_5O(S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Thio-uracil mit Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 40, 553). — Platten mit 0,5 H_2O (aus Wasser). F: 154—155°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

2-Methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bezw. **2-Methylmercapto-4-amino-pyrimidin** $C_6H_7N_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{C(NH):NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(NH_2):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-methylmercapto-pyrimidin mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 120—130° (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 447). — Platten (aus Benzol). F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin.

2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin** $C_8H_9N_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{C(NH):NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(NH_2):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak auf 120—130° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 29, 497; J., *Am.* 34, 177 Anm. 3). — Platten (aus 50%igem Alkohol). F: 85—86° (WH., J., *Am.* 29, 498). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure (WH., J., *Am.* 29, 498). — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (WH., J., *Am.* 29, 498) oder konz. Salzsäure (WH., J., *Am.* 31, 598) Cytosin.

2-Äthylmercapto-4-phenylimino-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-anilinopyrimidin** $C_{12}H_{13}N_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{C(N} \cdot C_6H_5) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(NH} \cdot C_6H_5) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Anilin auf dem Wasserbad (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 458). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{13}N_2S + HCl$. Nadeln und Prismen. F: 198° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

2-Äthylmercapto-4-[3-nitro-phenylimino]-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-[3-nitro-anilino]-pyrimidin** $C_{12}H_{11}O_2N_4S = HC \begin{smallmatrix} \text{C(N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit 3-Nitro-anilin in Benzol auf dem Wasserbad (JOHNSON, JOHNS, HEYL, *Am.* 36, 176). — F: 175°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Verändert sich nicht beim Kochen mit konz. Salzsäure; liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 2-Oxy-4-[3-nitro-anilino]-pyrimidin. — $C_{12}H_{11}O_2N_4S + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 140—155°.

2-Äthylmercapto-4-o-tolylimino-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-o-toluidino-pyrimidin** $C_{13}H_{15}N_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{C(N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (J., J., H., *Am.* 36, 174). — Prismen (aus Alkohol). F: 87°. — $C_{13}H_{15}N_2S + HCl$. Krystalle. F: 230—232° (Zers.).

2-Äthylmercapto-4-p-tolylimino-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-p-toluidino-pyrimidin** $C_{13}H_{15}N_2S = HC \begin{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw.

$HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog 2-Äthylmercapto-4-[3-nitro-anilino]-pyrimidin (S. 9.) (J., J., H., *Am.* 36, 173). — Krystalle (aus Petrol-äther). F: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{13}H_{15}N_2S + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 198—207°.

2-Äthylmercapto-4-[4-methoxy-phenylimino]-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-p-anisidino-pyrimidin** $C_{13}H_{15}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog 2-Äthylmercapto-4-[3-nitro-anilino]-pyrimidin (S. 9.) (J., J., H., *Am.* 36, 175). — Öl. — $C_{13}H_{15}ON_2S + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 200° bis 201° (Zers.).

[2-Äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thiocarbamidsäure-O-äthylester bezw. **[2-Äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-thiocarbamidsäure-O-äthylester** $C_9H_{11}ON_2S_2 = HC \begin{smallmatrix} C(N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Kaliumrhodanid und Alkohol auf dem Wasserbad (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 451). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol). F: 93°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Uracil und Cytosin in ungefähr gleichen Mengen.

[2-Äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bezw. **2-Äthylmercapto-4-thioureido-pyrimidin** $C_7H_{10}N_4S_2 = HC \begin{smallmatrix} C(N \cdot CS \cdot NH_2) \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 2-Äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin in Toluol (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 451). — Prismen (aus Alkohol). F: 214°. Schwer löslich in Wasser.

N-Phenyl-N'-[2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bezw. **2-Äthylmercapto-4-[ω-phenyl-thioureido]-pyrimidin** $C_9H_{11}N_4S_2 = HC \begin{smallmatrix} C(N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 2-Äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin in Toluol (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 451). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser.

3-Methyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_7H_{10}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} CO \cdot N(CH_3) \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$.

B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von jodwasserstoffsäurem N-Methyl-S-äthylisothioharnstoff, Natrium-formylelessigsäureäthylester und Kalilauge auf dem Wasserbad (JOHNSON, HEYL, *Am.* 37, 632). Entsteht neben (nicht näher beschriebenem) 1-Methyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) beim Erwärmen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (J., H.; WHEELER, J., *Am.* 42, 36). — Prismen (aus Alkohol). F: 79—80° (J., H., *Am.* 37, 632). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser; löslich in verd. Salzsäure (J., H., *Am.* 37, 633). — Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure 1-Methyl-uracil (J., H., *Am.* 37, 633). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 125—155° 3-Methyl-2-anilino-pyrimidon-(4) (J., H., *Am.* 38, 243).

1-Benzyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_{13}H_{14}ON_2S =$

$HC \begin{smallmatrix} CO \\ CH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 3-Benzyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (s. u.) beim Erwärmen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (JOHNSON, DERBY, *Am.* 40, 450). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 139°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in warmem Benzol, Aceton und Alkohol, unlöslich in kaltem Äther und Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure 3-Benzyl-uracil.

3-Benzyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_{13}H_{14}ON_2S =$

$HC \begin{smallmatrix} CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 77° (JOHNSON, DERBY, *Am.* 40, 451). Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in 1-Benzyl-uracil über.

[2-Äthylmercapto-4-oxo-dihydropyrimidyl-(1)]-essigsäure $C_8H_{10}O_3N_2S =$
 $HC \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot N(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. B. Beim Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit verd. Alkalilauge (WHEELER, LIDDLE, *Am. Soc.* **30**, 1153). — Prismen (aus Alkohol). F: 208—209° (geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Uracil-essigsäure-(3) über.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2S = HC \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot N(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4), Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, LIDDLE, *Am. Soc.* **30**, 1153). — Prismen (aus Wasser). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol.

6-Chlor-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bzw. 6-Chlor-2-methylmercapto-4-amino-pyrimidin $C_5H_6N_3ClS = HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ bzw.

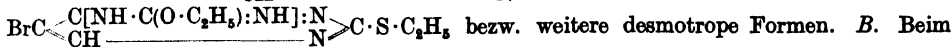
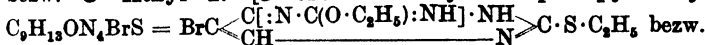
$HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 4,6-Dichlor-2-methylmercapto-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 125° (WHEELER, JAMESON, *Am.* **32**, 347). Beim Kochen von 4-Oxy-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidin mit überschüssigem Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eiswasser (JOHNSON, JOHNS, *Am.* **34**, 183). — Prismen (aus Wasser). F: 132° (Jo., Jo.), 127° bis 128° (Wh., Ja.). Unlöslich in Alkalilaugen (Jo., Jo.). — Gibt bei Behandlung mit Brom 6-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-4-amino-pyrimidin (S. 12) (Jo., Jo.). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Chlor-cytosin (Wh., Ja.). Gibt beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 185—195° 2-Methylmercapto-4,6-diaminopyrimidin (Jo., Jo.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 215—220° entsteht 2,4,6-Triamino-pyrimidin (Wh., Ja.). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 100—130° 2-Methylmercapto-4-amino-6-anilino-pyrimidin, mit 2 Mol Anilin auf 140—150° 4-Amino-2,6-dianilino-pyrimidin (Jo., Jo.).

5-Brom-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. 5-Brom-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_8ON_2BrS = BrC \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $BrC \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin in Eisessig (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 603). — Prismen (aus Alkohol). F: 189° (Wh., J.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Wh., J.). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Brom-uracil (Wh., J.). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad 4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin (Wh., J.). Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad entsteht 5-Brom-2-anilino-pyrimidon-(4) (Wh., BRISTOL, *Am.* **33**, 444).

5-Brom-2-äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bzw. 5-Brom-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin $C_6H_8N_3BrS = BrC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $BrC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 604) oder mit wäßr. Ammoniak auf 140—150° (JOHNSON, JOHNS, *Am.* **34**, 191). Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Kaliumrhodanid in Alkohol (Wh., BRISTOL, *Am.* **33**, 454). Beim Erhitzen von 5-Brom-2-äthylmercapto-4-ureido-pyrimidin auf 170—180° (Wh., B., *Am.* **33**, 457). Aus O-Äthyl-N-[5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-isoharnstoff (S. 12) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140—150°, beim Kochen mit Ameisensäure und beim Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 180—190° (Wh., B., *Am.* **33**, 456). — Prismen (aus Alkohol). F: 124° (Wh., B.), 124—125° (J., J.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser (Wh., J.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 5-Brom-cytosin (Wh., J.).

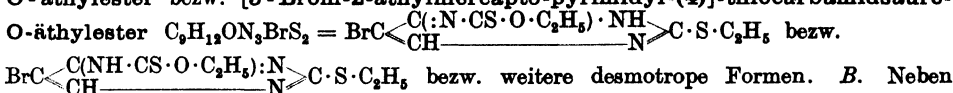
[5-Brom-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-harnstoff bzw. 5-Brom-2-äthylmercapto-4-ureido-pyrimidin $C_7H_8ON_4BrS = BrC \begin{array}{c} \text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $BrC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Durch Einw. von konz. Salzsäure auf O-Äthyl-N-[5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-isoharnstoff (S. 12) bei Zimmertemperatur (WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 457). Zur Bildung vgl. a. den folgenden Artikel. — Krystallisiert aus Alkohol in Platten, die nach längerer Zeit in Prismen übergehen. F: 167°. — Liefert beim Erhitzen auf 170—180° 5-Brom-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 5-Brom-cytosin.

O-Äthyl-N-[5-brom-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-isoharnstoff
bezw. O-Äthyl-N-[5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-isoharnstoff



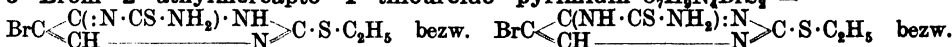
Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von 5-Brom-2-äthylmercapto-4-[(äthoxy-äthylmercapto-methylen)-amino]-pyrimidin (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 456). — Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die sich in dünne Platten umwandeln. F: 110°; zersetzt sich bei ca. 230°. Leicht löslich in kaltem Benzol und heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser; unlöslich in Alkalilaugen, löslich in Salzsäure. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140–150°, beim Kochen mit Ameisensäure und beim Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 180–190° 5-Brom-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin. Beim Kochen der Lösung in Benzol mit Natrium und Ansäuern des Reaktionsprodukts mit Essigsäure entsteht ein Produkt (5-Brom-2-äthylmercapto-4-cyanamino-pyrimidin?), das sich bei 310° zersetzt und beim Erwärmen mit Salzsäure 5-Brom-2-äthylmercapto-4-ureido-pyrimidin (S. 11) liefert.

[5-Brom-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thiocarbamidsäure-
O-äthylester bezw. [5-Brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-thiocarbamidsäure-
O-äthylester $C_9H_{13}ON_3BrS_2 = BrC \begin{array}{c} C(N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) : NH \\ \text{CH} \end{array} N > C \cdot S \cdot C_2H_5 \text{ bezw.}$



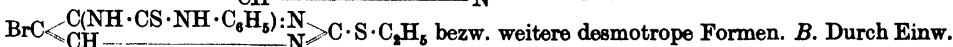
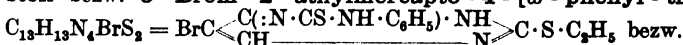
anderen Verbindungen beim Kochen von 4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Kaliumrhodanid und Alkohol (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 454). — Hellgelbe Platten. F: 82°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

[5-Brom-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bezw.
5-Brom-2-äthylmercapto-4-thioureido-pyrimidin $C_7H_9N_4BrS_2 =$



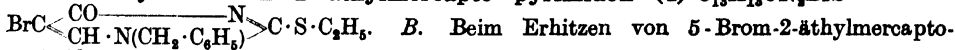
weitere desmotrope Formen. B. Beim Versetzen einer Lösung von 5-Brom-2-äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin in Toluol mit alkoh. Ammoniak (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 454). Beim Erhitzen von 5-Brom-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin auf 150–160° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 140). — Hellgelbe Platten (aus Benzol). F: 219–220° (J., St.), 220° (Wh., Br.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (Wh., Br.).

N-Phenyl-N'-[5-brom-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bezw. 5-Brom-2-äthylmercapto-4-[ω-phenyl-thioureido]-pyrimidin



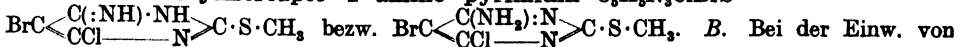
von Anilin auf 5-Brom-2-äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166–167°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Benzol.

1-Benzyl-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_{13}H_{13}ON_3BrS =$



pyrimidon-(4) mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (JOHNSON, DERBY, *Am.* 40, 451). — Nadeln (aus Wasser). F: 129°. — Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in 3-Benzyl-5-brom-uracil über.

6-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bezw. 6-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-4-amino-pyrimidin $C_6H_8N_4ClBrS =$



1 Mol Brom auf 6-Chlor-2-methylmercapto-4-amino-pyrimidin in Eisessig (JOHNSON, JOHNS, *Am.* 34, 185). — F: 165°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit wäBr. Ammoniak im Rohr auf 150–160° 5-Brom-2-methylmercapto-4,6-diamino-pyrimidin. — $C_6H_8N_4ClBrS + HCl$. Prismen (aus Essigsäure). Sintert bei 180–190° und zersetzt sich heftig bei 208°.

5-Jod-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. 5-Jod-4-oxo-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_7ON_2IS = IC \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ \text{CH} \cdot N \end{array} N > C \cdot S \cdot C_2H_5 \text{ bezw. } IC \begin{array}{c} C(OH) : N \\ \text{CH} \end{array} N > C \cdot S \cdot C_2H_5. \text{ } B. \text{ Beim}$
Erwärmen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) mit Jod und Natronlauge auf dem Wasser-

bad (JOHNSON, JOHNS, *J. biol. Chem.* 1, 310). — Prismen (aus Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad 4-Chlor-5-jod-2-äthylmercapto-pyrimidin. Gibt beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf ca. 160° 2-Amino-pyrimidon-(4); reagiert nicht mit alkoh. Ammoniak bei 150—155°. Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad entsteht 2-Anilino-pyrimidon-(4).

5-Jod-2-äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bzw. **5-Jod-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin** $C_6H_5N_3IS = IC \begin{smallmatrix} C(:NH) \cdot NH \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$IC \begin{smallmatrix} C(NH_2):N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-5-jod-2-äthylmercapto-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak auf 128—130° (JOHNSON, JOHNS, *J. biol. Chem.* 1, 313). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Jod-cytosin.

5-Jod-2-äthylmercapto-4-phenylimino-dihydropyrimidin bzw. **5-Jod-2-äthylmercapto-4-anilino-pyrimidin** $C_{11}H_{12}N_3IS = IC \begin{smallmatrix} C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$IC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_5):N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von 4-Chlor-5-jod-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Anilin in Benzol (JOHNSON, JOHNS, *J. biol. Chem.* 1, 314). — Öl. — $2C_{12}H_{12}N_3IS + H_2SO_4$. Prismen (aus alkoh. Schwefelsäure). Zersetzt sich oberhalb 200°.

2-Äthylmercapto-thiopyrimidon-(4) bzw. **4-Mercapto-2-äthylmercapto-pyrimidin** $C_6H_5N_2S_2 = HC \begin{smallmatrix} CS \cdot NH \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(SH):N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

weitere desmotrope Formen. B. Beim Kochen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit überschüssigem Kaliumhydrosulfid und Alkohol (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 40, 555; WH., JOHNSON, *Am.* 42, 33). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 149° (WH., L.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser (WH., L.). — Liefert beim Eindampfen mit starker Salzsäure auf dem Wasserbad 6-Thio-uracil neben geringen Mengen Uracil (WH., L.; WH., J.). Gibt bei längerem Kochen mit Salzsäure ausschließlich Uracil (WH., J.). Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff bei 170° entsteht Dithiouracil (WH., L.).

5-Brom-2-äthylmercapto-thiopyrimidon-(4) bzw. **5-Brom-4-mercapto-2-äthylmercapto-pyrimidin** $C_6H_7N_2BrS_2 = BrC \begin{smallmatrix} CS \cdot NH \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$BrC \begin{smallmatrix} C(SH):N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Entsteht aus 4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid oder, neben anderen Produkten, beim Kochen mit Kaliumrhodanid und Alkohol (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 455). Beim Erwärmen von 5-Brom-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin mit Thioessigsäure oder Thiobenzoesäure (JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 140). — Gelbliche Platten (aus Benzol). F: 198° (geringe Zers.) (WH., B.; J., ST.). Unlöslich in kaltem Benzol (WH., B.).

5. 2-Oxy-5-oxo-dihydropyrimidin $C_4H_4O_2N_2 = OC \begin{smallmatrix} CH=N \\ CH_2 \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot OH$.

Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlor-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(5)-amid] $C_6H_7ON_2Cl_2SP = Cl_2OP \cdot N:C \begin{smallmatrix} CCl:N \\ CH_2 \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 4-Oxy-2-äthylmercapto-5-amino-pyrimidin mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (JOHNSON, *Am.* 34, 200). — Krystallinische Masse. Zersetzt sich bei ca. 247—250°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser, Ammoniak und Natronlauge. — Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Wasser. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160—165° Phosphorsäure-diamid-[4-chlor-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(5)-amid] (s. u.). Wird durch Natronlauge allmählich unter Bildung einer grünen Lösung zersetzt.

Phosphorsäure-diamid-[4-chlor-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(5)-amid] $C_6H_{11}ON_4ClSP = (H_2N)_2OP \cdot N:C \begin{smallmatrix} CCl:N \\ CH_2 \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlor-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(5)-amid] (s. o.) mit alkoh. Ammoniak auf 160—165° (JOHNSON, *Am.* 34, 201). — Grünliche, metallisch glänzende Masse. Beginnt bei 258° zu sintern und zersetzt sich bei 290—300°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_6O_2N_2$.

1. 5-Oxy-6-oxo-3-methyl-dihydropyridazin, 5-Oxy-3-methyl-pyridazon-(6) $C_8H_6O_2N_2 =$
$$\begin{array}{c} HC \cdot C(CH_3) : N \\ HO \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CO - NH \end{array}$$

1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyridazon-(6) $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$
$$\begin{array}{c} HC \cdot C(CH_3) : N \\ HO \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CO - N \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 ist desmotrop mit 1-Phenyl-5.6-dioxo-3-methyl-tetrahydropyridazin, Bd. XXIV, S. 341.

1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyridazon-(6) $C_{13}H_{14}O_2N_2 =$
$$\begin{array}{c} HC \cdot C(CH_3) : N \\ C_2H_5 \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CO - N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Beim Kochen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyridazon-(6) mit alkoh. Kalilauge (ACH, A. 253, 51). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther + Alkohol). F: 146° (A.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Äther, Ligroin und heißem Wasser; unlöslich in Alkalien, leicht löslich in konz. Säuren (A.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 125—130° 1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyridazon-(6) (Bd. XXIV, S. 341), bei 170° 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (S. 120) (A.; vgl. CLAISEN, A. 295, 305).

2. 6-Oxy-2-oxo-4-methyl-dihydropyrimidin, 6-Oxy-4-methyl-pyrimidon-(2) (4-Methyl-uracil) $C_8H_6O_2N_2 =$
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot NH \\ C(OH) = N \end{array} > CO$$
 ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 342.

6-Methylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(2) bzw. 2-Oxy-6-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_8H_8ON_2S =$
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot NH \\ C(S \cdot CH_3) = N \end{array} > CO$$
 bzw.
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot N \\ C(S \cdot CH_3) = N \end{array} > C \cdot OH$$
 bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von 4-Methyl-6-thio-uracil mit Methyljodid und wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge (WHEELER, McFARLAND, Am. 42, 437). — Bläugelbe Krystalle (aus Wasser). F: 174—175°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur 6-Methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrimidon-(2) neben einem Produkt, das beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad 1.4-Dimethyl-uracil liefert.

6-[2.4-Dinitro-phenylmercapto]-4-methyl-pyrimidon-(2) bzw. 2-Oxy-6-[2.4-dinitro-phenylmercapto]-4-methyl-pyrimidin $C_{11}H_8O_2N_4S =$
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot NH \\ C[S \cdot C_6H_3(NO_2)_2] = N \end{array} > CO$$
 bzw.
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot N \\ C[S \cdot C_6H_3(NO_2)_2] = N \end{array} > C \cdot OH$$
 bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von 4-Methyl-6-thio-uracil mit 4-Brom-1.3-dinitrobenzol und alkoh. Kalilauge (WHEELER, McFARLAND, Am. 42, 440). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°.

6-[2-Nitro-benzylmercapto]-4-methyl-pyrimidon-(2) bzw. 2-Oxy-6-[2-nitro-benzylmercapto]-4-methyl-pyrimidin $C_{13}H_{11}O_2N_3S =$
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot NH \\ C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) = N \end{array} > CO$$
 bzw.
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot N \\ C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) = N \end{array} > C \cdot OH$$
 bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von 4-Methyl-6-thio-uracil mit 2-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (WHEELER, McFARLAND, Am. 42, 440). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

6-Benzoylmercapto-2-imino-4-methyl-dihydropyrimidin bzw. 6-Benzoylmercapto-2-amino-4-methyl-pyrimidin $C_{13}H_{11}ON_3S =$
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot NH \\ C(S \cdot CO \cdot C_6H_5) = N \end{array} > C \cdot NH$$
 bzw.
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot N \\ C(S \cdot CO \cdot C_6H_5) = N \end{array} > C \cdot NH_2$$
 bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Schütteln von 2-Amino-4-methyl-thiopyrimidon-(6) mit Benzoylchlorid in Alkalilauge (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 2926). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—133°. Schwer löslich in heißem Aceton, Essigester und Benzol; unlöslich in Alkaliläugen. — Erstarrt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Umlagerung in 2-Benzamino-4-methyl-thiopyrimidon-(6) (Bd. XXIV, S. 352).

6-Methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrimidon-(2) $C_7H_{10}ON_2S =$
$$HC \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot N(CH_3) \\ C(S \cdot CH_3) = N \end{array} > CO$$
. B. Aus 6-Methylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(2) und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (WHEELER, McFARLAND, Am. 42, 439). — Prismen (aus Benzol). F: 170—171°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 3.4-Dimethyl-uracil.

3. **2-Oxy-6-oxo-4-methyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-methyl-pyrimidon-(6) (4-Methyl-uracil)** $C_5H_4O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 342.

2-Methoxy-4-methyl-pyrimidon-(6) bzw. 6-Oxy-2-methoxy-4-methyl-pyrimidin $C_6H_6O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff und Acetessigester (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 454). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 207°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leicht löslich in siedendem Benzol und Alkohol; löslich in verd. Säuren und Alkaliläugen. — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen auf 90—100° 4-Methyl-uracil und Methylchlorid. — $AgC_6H_6O_2N_2$. Amorph. — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

2-Äthoxy-4-methyl-pyrimidon-(6) bzw. 6-Oxy-2-äthoxy-4-methyl-pyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff und Acetessigester bei 60° (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 455). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 206°. — Liefert beim Erhitzen im Chlorwasserstoff-Strom auf 90—130° 4-Methyl-uracil und Äthylchlorid. — $C_7H_{10}O_2N_2 + HCl$. — $2C_7H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

2-Methylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bzw. 6-Oxy-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_6H_6ON_2S = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus jodwasserstoffsäurem S-Methyl-isothioharnstoff und Acetessigester in Kalilauge (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 486). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 4-Methyl-2-thio-uracil, Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (LIST, *A.* 236, 12). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft (L.). *F.*: 219—220° (unkorr.) (L.), 219° (WH., ME.). Sublimiert bei 120° in Nadeln und Blättchen; der Dampf riecht unangenehm (L.). Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (L.). Leicht löslich in konz. Säuren und Alkaliläugen (L.; WH., ME.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180—190° (L.) oder beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (WH., ME.) 4-Methyl-uracil. Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Methylamin auf 140—150° in 2-Methylamino-4-methyl-pyrimidon-(6) über (JOHNSON, MACKENZIE, *Am.* 42, 363). — $AgC_6H_6ON_2S$. Ziemlich lichtbeständige Nadeln. Fast unlöslich in Ammoniak; leicht löslich in verd. Salpetersäure unter Zersetzung (L.).

2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bzw. 6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_7H_{10}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff auf Acetessigsäureäthylester in Natronlauge bei Zimmertemperatur (JOHNS, *Am.* 40, 350; WHEELER, MCFARLAND, *Am.* 42, 108). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 4-Methyl-2-thio-uracil, Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (LIST, *A.* 236, 14). Beim Erhitzen von [6-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-essigsäure auf 170° (WH., LIDDLE, *Am. Soc.* 30, 1158). — Wasserfreie Tafeln (aus Alkohol); wasserhaltige Nadeln (aus Wasser), die an der Luft verwittern. *F.*: 144—145° (unkorr.) (LIST; J.), 145—147° (WH., LIDDLE). Sublimiert in Blättchen und Spießen; leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und Äther (LIST). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid auf 130—135° 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin (J.). Beim Behandeln mit Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung und nachfolgendem Kochen mit konz. Salzsäure erhält man 4-Methyl-uracil und 1-Benzyl-4-methyl-uracil (WH., MCF.).

2-Carboxymethylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6), S-[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure bzw. 6-Oxy-2-carboxymethylmercapto-4-methyl-pyrimidin, S-[6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure $C_7H_6O_4N_2S = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (LIST, *A.* 236, 16). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich gegen 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 203—204°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

Äthylester $C_7H_{10}O_4N_2S = N_2C_6H_8O(S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des 4-Methyl-2-thio-uracils mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol (LIST, *A.* 236,

15). — Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol oder Äther); krystallwasserhaltige Spieße (aus Wasser), die an der Luft verwittern. F: 142–143° (unkorr.). — Silbersalz. Amorph. Ziemlich lichtempfindlich. Leicht löslich in Ammoniak, schwer in verd. Salpetersäure.

2-Äthylmercapto-6-imino-4-methyl-dihydropyrimidin bzw. **2-Äthylmercapto-6-amino-4-methyl-pyrimidin** $C_7H_{11}N_2S = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(:NH) \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(NH_2) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140–150° (JOHNS, *Am.* 40, 352). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115° bis 116°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser. — Geht beim Eindampfen mit konz. Salzsäure in 4-Methylcytosin über.

2-Methylmercapto-1.4-dimethyl-pyrimidon-(6) $C_7H_{10}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Methyljodid auf 4-Methyl-2-thio-uracil in alkoh. Kalilauge zuerst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* 42, 106). — Nadeln (aus Wasser). F: 94°. Sublimiert bei 100° in Nadeln. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und siedendem Wasser, ziemlich schwer in Petroläther. Ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 1.4-Dimethyl-uracil.

2-Methylmercapto-4-methyl-thiopyrimidon-(6) bzw. **6-Mercapto-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin** $C_6H_8N_2S_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CS \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(SH) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf dem Wasserbad (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* 42, 435). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 214° (auf 200° vorgewärmtes Bad). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak; löslich in Natronlauge mit roter Farbe unter Zersetzung; auch die Lösung in Alkohol färbt sich nach einiger Zeit rot. — Bei kurzem Erhitzen auf ca. 220° entsteht 4-Methyl-dithiouracil. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure 4-Methyl-6-thio-uracil.

4. 2-Oxy-4-oxo-5-methyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-5-methyl-pyrimidon-(4) (5-Methyl-uracil) $C_5H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot N \\ CH \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 353.

2-Methylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin** $C_6H_8ON_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot N \\ CH \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus jodwasserstoffsaurem S-Methyl-isothioharnstoff und Natrium- α -formyl-propionsäure-äthylester in Kalilauge bei Zimmertemperatur (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 487). Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) auf 245° (JOHNSON, *J. biol. Chem.* 3, 303). — Platten (aus Wasser). F: 233° (WH., ME.; J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (WH., ME.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Thymin (Bd. XXIV, S. 353) (WH., ME.). Geht beim Erhitzen mit 33%iger Methylamin-Lösung auf 140–150° in 2-Methylamino-5-methyl-pyrimidon-(4) über (J., MACKENZIE, *Am.* 42, 359).

2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin** $C_7H_{10}ON_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot N \\ CH \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Natrium- α -formyl-propionsäure-äthylester und bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff in alkal. Lösung

(WHEELER, JOHNSON, *Am.* 31, 595). Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) auf 220—230° (J., MACKENZIE, *Am.* 42, 368). — Prismen (aus Wasser). F: 159° (WH., J.; J., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol (WH., J.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Thymin (Bd. XXIV, S. 353) (J., M.). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin (WH., J.). Beim Kochen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge entstehen 2-Äthylmercapto-1.5-dimethyl-pyrimidon-(4) und 2-Äthylmercapto-3.5-dimethyl-pyrimidon-(4) (J., CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 54).

2-Äthylmercapto-4-imino-5-methyl-dihydropyrimidin bzw. 2-Äthylmercapto-4-amino-5-methyl-pyrimidin $C_7H_{11}N_3S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH) \cdot NH \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak auf 127° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 31, 597). — Prismen oder Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 96—97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht 5-Methyl-cytosin.

[2-Äthylmercapto-5-methyl-dihydropyrimidyliden-(4)]-thiocarbamidsäure-O-äthylester bzw. [2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidyl-(4)]-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{10}H_{15}ON_3S_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot NH \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Man kocht 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin 15 Stunden mit Kaliumrhodanid und Toluol, versetzt das Reaktionsgemisch mit Alkohol und kocht weitere 6 Stunden (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 452; vgl. JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 139). — Prismen (aus Alkohol). F: 90° (J., St.), 88—90° (WH., Br.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (WH., Br.); löslich in Natronlauge (J., St.).

[2-Äthylmercapto-5-methyl-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bzw. 2-Äthylmercapto-4-thioureido-5-methyl-pyrimidin $C_8H_{11}N_4S_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(N \cdot CS \cdot NH_2) \cdot NH \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Man kocht 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin mit Kaliumrhodanid in Toluol und versetzt das Reaktionsgemisch mit alkoh. Ammoniak (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 452). — Nadeln (aus Benzol). F: 192°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser.

2-Äthylmercapto-1.5-dimethyl-pyrimidon-(4) $C_8H_{11}ON_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \text{---} N \\ CH \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Entsteht neben 2-Äthylmercapto-3.5-dimethyl-pyrimidon-(4) (s. u.) beim Kochen von 2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (JOHNSON, CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 55). — Prismen (aus Benzol). F: 156°. — Beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure entstehen 3-Methyl-thymin und 3.5-Dimethyl-2-thio-uracil.

2-Äthylmercapto-3.5-dimethyl-pyrimidon-(4) $C_8H_{11}ON_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \text{---} N(CH_3) \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser). F: 65° (JOHNSON, CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 55). — Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure 1-Methyl-thymin.

1-Benzyl-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) $C_{14}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \text{---} N \\ CH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Entsteht neben 3-Benzyl-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) (s. u.) beim Erwärmen von 2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) mit alkoh. Kalilauge und Benzylchlorid auf dem Wasserbad (JOHNSON, DERBY, *Am.* 40, 455). — Platten (aus Benzol). F: 121—122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in 3-Benzyl-thymin über.

3-Benzyl-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) $C_{14}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 70° (JOHNSON, DERBY, *Am.* 40, 455). Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Äther. — Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in 1-Benzyl-thymin über.

6-Chlor-2-methylmercapto-4-methylimino-5-methyl-dihydropyrimidin bzw. **6-Chlor-2-methylmercapto-4-methylamino-5-methyl-pyrimidin** $C_7H_{10}N_2ClS = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(N \cdot CH_3) \cdot NH \\ CCl \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH \cdot CH_3) \cdot N \\ CCl \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4,6-Dichlor-2-methylmercapto-5-methylpyrimidin mit Methylamin in Alkohol im Rohr auf 145° (WHEELER, JAMIESON, *Am.* 32, 354). — Prismen (aus Alkohol). F: 157° .

2-Äthylmercapto-5-methyl-thiopyrimidon-(4) bzw. **4-Mercapto-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin** $C_7H_{10}N_2S_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CS \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(SH) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. WHEELER, McFARLAND, *Am.* 43 [1910], 32. — *B.* Beim Behandeln von 2-Äthylmercapto-4-rhodan-5-methyl-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 483) mit Thioessigsäure (JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 139). — Prismen. F: $179-180^\circ$ (J., St.). Löslich in Alkalilaugen.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_8O_2N_2$.

1. 2-Oxy-6-oxo-4-äthyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-äthyl-pyrimidon-(6) (4-Äthyl-uracil) $C_6H_8O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \cdot N \\ CO \end{smallmatrix} NH > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxo-4-äthyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 358.

2-Äthylmercapto-4-äthyl-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-2-äthylmercapto-4-äthyl-pyrimidin** $C_8H_{10}ON_2S = HC \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \cdot N \\ CO \end{smallmatrix} NH > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \cdot N \\ C(OH) \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff mit Propionyllessigsäureäthylester in Natronlauge (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 445). — Prismen (aus Alkohol). F: 89° . Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 4-Äthyl-uracil.

5-Brom-2-äthylmercapto-4-äthyl-pyrimidon-(6) bzw. **5-Brom-6-oxy-2-äthylmercapto-4-äthyl-pyrimidin** $C_8H_{11}ON_2BrS = BrC \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \cdot N \\ CO \end{smallmatrix} NH > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$BrC \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \cdot N \\ C(OH) \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2-Äthylmercapto-4-äthyl-pyrimidon-(6) in Eisessig (WHEELER, BRISTOL, *Am.* 33, 445). — Prismen (aus Alkohol). F: $172-173,5^\circ$.

2. 2-Oxy-4-oxo-5-äthyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-5-äthyl-pyrimidon-(4) (5-Äthyl-uracil) $C_6H_8O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,4-Dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 359.

2-Äthylmercapto-5-äthyl-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-äthyl-pyrimidin** $C_8H_{11}ON_2S = C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man setzt Ameisensäureäthylester mit Buttersäure-äthylester und Natriumäthylat in Äther um und behandelt den entstandenen (nicht näher beschriebenen) Natrium- α -formyl-buttersäure-äthylester mit bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff und Kalilauge auf dem Wasserbad (JOHNSON, MENGE, *J. biol. Chem.* 2, 109). — Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: $119-120^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure in 5-Äthyl-uracil über.

2-Äthylmercapto-4-imino-5-äthyl-dihydropyrimidin bzw. **2-Äthylmercapto-4-amino-5-äthyl-pyrimidin** $C_8H_{11}N_3S = C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH) \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ CH \end{smallmatrix} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-äthyl-pyrimidin bei 2-stündigem Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak im Rohr auf $130-140^\circ$ (JOHNSON, MENGE, *J. biol. Chem.* 2, 111). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: $74-76^\circ$. Leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Geht beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure in 5-Äthyl-cytosin über.

3. **2-Oxy-6-oxo-4.5-dimethyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4.5-dimethyl-pyrimidon-(6) (4.5-Dimethyl-uracil)** $C_6H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4.5-dimethyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 359.

2-Äthylmercapto-4.5-dimethyl-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-2-äthylmercapto-4.5-dimethyl-pyrimidin** $C_8H_{12}ON_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α -Methyl-acetessigsäure-äthylester und bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff in Kalilauge (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 488). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 156°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4.5-Dimethyl-uracil.

4. **3-Oxy-5-oxo-4-isopropyliden- Δ^2 -pyrazolin, 3-Oxy-4-isopropyliden-pyrazolon-(5)** $C_6H_8O_2N_2 = \begin{smallmatrix} (CH_3)_2C:C—C—OH \\ | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-3-oxy-4-isopropyliden-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} (CH_3)_2C:C—C—OH \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.5-dioxo-4-isopropyliden-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 361.

4. **2-Oxy-6-oxo-4-methyl-5-äthyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) (4-Methyl-5-äthyl-uracil)** $C_7H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 363.

2-Methoxy-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-2-methoxy-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin** $C_8H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff und α -Äthyl-acetessigester (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Säuren und Alkaliläugen. — $C_8H_{12}O_2N_2 + HCl$.

2-Methylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-2-methylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin** $C_8H_{12}ON_2S = C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus jodwasserstoffsäurem S-Methyl-isothioharnstoff und α -Äthyl-acetessigsäure-äthylester in Kalilauge (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 489). — Prismen (aus Alkohol). F: 203° (geringe Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 4-Methyl-5-äthyl-uracil (Bd. XXIV, S. 363).

5. **2¹-Oxy-6-oxo-4-methyl-2-isopropyl-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2-[α -oxy-isopropyl]-pyrimidon-(6)** bzw. **6,2¹-Dioxy-4-methyl-2-isopropyl-pyrimidin, 6-Oxy-4-methyl-2-[α -oxy-isopropyl]-pyrimidin** $C_8H_{14}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α -Oxy-isobutyramidin-hydrochlorid und Acetessigester in Natronlauge bei Zimmertemperatur (A. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 234). — Nadeln (aus Aceton). F: 98°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6. **5¹-Oxy-6-oxo-5-methyl-2.4-diäthyl-dihydropyrimidin, 5-Oxy-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidon-(6)** bzw. **6,5¹-Dioxy-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin, 6-Oxy-5-oxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin** $C_9H_{14}O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$ bzw. $HO \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot N \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Äthyläthers (S. 20) mit überschüssiger konzentrierter

Salzsäure im Rohr auf 180—200° (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 151). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 151°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Die wäBr. Lösung reagiert neutral. — $AgC_6H_{13}O_2N_2 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

Methyläther $C_{10}H_{16}O_2N_2 = N_2C_4HO(C_2H_5)_2(CH_3 \cdot O \cdot CH_3)$. B. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von 6-Amino-5-methoxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin in Eisessig (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 155). — Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Säuren und Alkalilauge; die wäBr. Lösung reagiert neutral. — $AgC_{10}H_{16}O_2N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch. — $C_{10}H_{16}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen.

Äthyläther $C_{11}H_{18}O_2N_2 = N_2C_4HO(C_2H_5)_2(CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5)$. B. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von 6-Amino-5-äthoxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin in Eisessig (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 150). — Krystallinisch (aus Äther). F: 51°. Die wäBr. Lösung reagiert neutral und trübt sich beim Erwärmen. — $AgC_{11}H_{18}O_2N_2$.

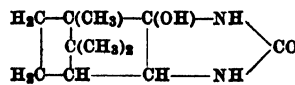
6-Imino-5-methoxymethyl-2.4-diäthyl-dihydropyrimidin bzw. **6-Amino-5-methoxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin** $C_{10}H_{17}ON_2 =$

$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(C_2H_5) - N \\ \diagdown C(NH) - NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(C_2H_5) \cdot N \\ \diagdown C(NH_2) = N \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Kochen von 6-Amino-5-brommethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 153). — Bitter und brennend schmeckende Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Verwittert an der Luft und wird über konz. Schwefelsäure krystallwasserfrei. Die wasserfreie Verbindung sublimiert bei 70° in Blättchen und schmilzt bei 130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. Die krystallwasserfreie Verbindung ist in Äther schwerer löslich als die wasserhaltige Verbindung. Die wäBr. Lösung reagiert alkalisch. — Beim Einleiten von Stickoxyden in die Lösung in Eisessig entsteht 6-Oxy-5-methoxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (s. o.). — $C_{10}H_{17}ON_2 + AgNO_3$. Nadeln. — $C_{10}H_{17}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. — $2C_{10}H_{17}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

6-Imino-5-äthoxymethyl-2.4-diäthyl-dihydropyrimidin bzw. **6-Amino-5-äthoxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin** $C_{11}H_{19}ON_2 =$

$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(C_2H_5) - N \\ \diagdown C(NH) - NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(C_2H_5) \cdot N \\ \diagdown C(NH_2) = N \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei mehrstündigem Kochen von 6-Amino-5-brommethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin mit Natriumäthylat-Lösung (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 148). — Eigentümlich penetrant riechende Blättchen. F: 115°. Sublimiert bei 100°. Destilliert unzersetzt oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in heißem, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Säuren. Die wäBr. Lösung reagiert alkalisch. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180—200° 6-Oxy-5-oxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin. Beim Einleiten von Stickoxyden in die Lösung in Eisessig entsteht 6-Oxy-5-äthoxymethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (s. o.). — $C_{11}H_{19}ON_2 + AgNO_3$. Prismen (aus Wasser). — $C_{11}H_{19}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. — $2C_{11}H_{19}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln.

7. 4-Oxy-2-oxo-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazolin]¹⁾, 4-Oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazolone-(2)]¹⁾, Pseudo-[campheryl-(3)]-harnstoff $C_{11}H_{19}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Man setzt 3-Amino-campher mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure um und behandelt das ölige Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 87, 114) oder man läßt 10%ige Natronlauge auf reinen [Campheryl-(3)]-harnstoff (Bd. XIV, S. 14) bei Zimmertemperatur einwirken (Fo., Fl., *Soc.* 87, 115). Beim Behandeln von Pseudo-[2-campheryl-(3)]-semicarbazid mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (Fo., Fl., *Soc.* 87, 835). — Nadeln (aus Wasser), Platten (aus Aceton). F: 194° (Zers.) (Fo., Fl., *Soc.* 87, 835). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, warmem Aceton und warmem Essigester, unlöslich in Petroläther; $[\alpha]_D^{20} = -13,5^\circ$ (Alkohol; c = 1,8) (Fo., Fl., *Soc.* 87, 114). — Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung unter Kühlung erhält man Pseudo-(N,N'-dichlor-N-[campheryl-(3)]-harnstoff) (S. 21); analog verläuft die Reaktion mit Kaliumhypobromit (Fo., GROSSMANN, *Soc.* 89, 406). Geht bei mehrtagiger Einw. von verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur in [Campheryl-(3)]-harnstoff über (Fo., Fl., *Soc.* 87, 115). Liefert bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4.5-Bornyleno-imidazolone-(2) (Bd. XXIV, S. 111) (Fo., Fl., *Soc.* 87, 114). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Pseudo-{N-nitroso-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} (S. 22), ohne Kühlung [(Campheryl-(3))-isocyanat (Bd. XIV, S. 16) (Fo., Fr., Soc. 87, 116). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol entsteht 3-Üreido-campher-oxim (Bd. XIV, S. 15) (Fo., Fr., Soc. 87, 114).

Pseudo-{N-methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} $C_{12}H_{20}O_2N_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \cdot NH \\ \diagdown CH \cdot N(CH_3) \end{array} CO$. B. Man setzt 3-Methylamino-campher mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure um und behandelt das ölige Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (FORSTER, FIERZ, Soc. 87, 117) oder man läßt 10%ige Natronlauge auf reinen N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff längere Zeit bei Zimmertemperatur einwirken (Fo., Fr., Soc. 87, 118). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 200° (Zers.) (Fo., Fr.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, löslich in kaltem Essigester und Aceton, sehr schwer löslich in siedendem Petroläther (Fo., Fr.). $[\alpha]_D^{20} = +6,9^\circ$ (Alkohol; $c = 3,3$) (Fo., Fr.). — Reduziert langsam siedende alkoholische Silbernitrat-Lösung (Fo., Fr.). Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung Pseudo-{N'-chlor-N-methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff}; reagiert analog mit Hypobromit-Lösung (Fo., GROSSMANN, Soc. 89, 407). Wird beim Kochen mit 10%iger Kalilauge gelb; Ammoniak entweicht hierbei nicht (Fo., Fr.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad tritt eine rötlichblaue Färbung auf, die beim Versetzen mit Wasser in Grün übergeht (Fo., Fr.).

Pseudo-{N-phenyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} $C_{17}H_{22}O_2N_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \cdot NH \\ \diagdown CH \cdot N(C_6H_5) \end{array} CO$. B. Man setzt 3-Amino-campher mit Phenylisocyanat in Äther um und erwärmt das Reaktionsprodukt mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (FORSTER, GARLAND, Soc. 95, 2061). — Prismen mit $1CH_4O$ (aus Methanol). Verwittert im Exsiccator. Schmilzt methanolfrei bei 152°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Essigester und Benzol, sehr schwer in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = +12,4^\circ$ (Chloroform; $c = 1,0$).

3-Chlor-1-methyl-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{N'-chlor-N-methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} $C_{12}H_{18}O_2N_2Cl =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \cdot NCl \\ \diagdown CH \cdot N(CH_3) \end{array} CO$. B. Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf Pseudo-{N-methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} (s. o.) oder auf N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff (Bd. XIV, S. 15) (FORSTER, GROSSMANN, Soc. 89, 407). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 147°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in siedendem Eisessig, Essigester und Benzol, schwer löslich in heißem Äther, unlöslich in siedendem Petroläther. Ist anscheinend optisch inaktiv.

1.3-Dichlor-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{N,N'-dichlor-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} $C_{11}H_{16}O_2N_2Cl_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \cdot NCl \\ \diagdown CH \cdot NCl \end{array} CO$. B. Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf Pseudo-{[campheryl-(3)]-harnstoff} oder auf [Campheryl-(3)]-harnstoff (FORSTER, GROSSMANN, Soc. 89, 406). — Prismen (aus Eisessig), Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich heftig bei 140°. Leicht löslich in Essigester und Pyridin, löslich in warmem Äther, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = +26,5^\circ$ (Chloroform; $c = 0,6$).

3-Brom-1-methyl-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{N'-brom-N-methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} $C_{12}H_{18}O_2N_2Br =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \cdot NBr \\ \diagdown CH \cdot N(CH_3) \end{array} CO$. B. Durch Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung auf Pseudo-{N-methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} oder N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff (FORSTER, GROSSMANN, Soc. 89, 407). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 101°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, löslich in Eisessig und heißem Benzol, schwer löslich in siedendem Petroläther und Äther. $[\alpha]_D^{20} = +9,5^\circ$ (Chloroform; $c = 1,3$).

1.3-Dibrom-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{N,N'-dibrom-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} $C_{11}H_{16}O_2N_2Br_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \cdot NBr \\ \diagdown CH \cdot NBr \end{array} CO$. B. Durch Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung auf Pseudo-{[campheryl-(3)]-harnstoff} oder auf [Campheryl-(3)]-harnstoff (FORSTER, GROSSMANN, Soc. 89, 404). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Platten (aus Benzol). Wird bei 100° gelb, explodiert heftig bei 120°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Äther und Essigester,

löslich in Eisessig, unlöslich in heißem Petroläther. $[\alpha]_D: +30,9^\circ$ (Chloroform; $c = 1$). — Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren, schneller in Berührung mit Lösungsmitteln. Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, Ammoniak oder Kaliumjodid entsteht Pseudo-[[campheryl-(3)]-harnstoff]. Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Chloroform je nach den Mengenverhältnissen Azidobenzol oder Brombenzol.

1-Nitroso-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazoln-(2)], Pseudo-{N-nitroso-N-[campheryl-(3)]-harnstoff} $C_{11}H_{17}O_2N_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C(OH)·NH} \\ \text{CH·N(NO)} \end{array} \text{CO}$.

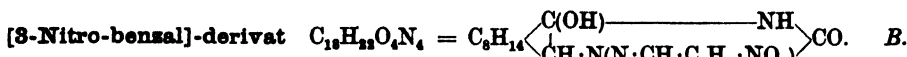
B. Aus Pseudo-[[campheryl-(3)]-harnstoff] und Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 87, 116). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). Die frisch bereitete Verbindung schmilzt bei 142° ; nach mehrtägigem Aufbewahren schmilzt sie bei 158° . Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, unlöslich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D: +169,3^\circ$ (Chloroform; $c = 1,3$). — Verhalten gegen kalte konzentrierte Kalilauge: F., F. Die frisch bereitete Verbindung geht beim Erwärmen mit Wasser in [Campheryl-(3)]-isocyanat über.

1-Amino-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'3':4.5-imidazoln-(2)], Pseudo-{2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} $C_{11}H_{17}O_2N_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C(OH)·NH} \\ \text{CH·N(NH}_2\text{)} \end{array} \text{CO}$. B. Beim Behandeln von Pseudo-{N-nitroso-N-[campheryl-(3)]-harnstoff] mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung unter Kühlung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 87, 726). — Nadeln (aus Chloroform). F: 193° (Fo., Fr., *Soc.* 87, 726). Leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Chloroform und kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol (Fo., Fr., *Soc.* 87, 726). $[\alpha]_D: +8,6^\circ$ (sehr verd. Alkohol; $c = 3,4$) (Fo., Fr., *Soc.* 87, 726). — Oxydiert sich in feuchtem Zustand an der Luft; reduziert kalte ammoniakalische Silber-Lösung und heiße FEHLINGSche Lösung (Fo., Fr., *Soc.* 87, 727). Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure das Anhydrid (s. u.) (Fo., Fr., *Soc.* 87, 734). Pseudo-{2-[campheryl-(3)]-semicarbazid}-nitrat gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in wässr. Lösung unter Kühlung 3-Azido-d-campher; bei der Einw. von Natriumnitrit auf Pseudo-{2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} in verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur entsteht Pseudo-[[campheryl-(3)]-harnstoff] (Fo., Fr., *Soc.* 87, 830, 835). Liefert mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung das Oxim des 2-[Campheryl-(3)]-semicarbazids (Bd. XV, S. 618) (Fo., Fr., *Soc.* 91, 870). Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht Pseudo-{1-benzoldiazo-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} (S. 24) (Fo., *Soc.* 89, 229). — $C_{11}H_{17}O_2N_3 + HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (Fo., Fr., *Soc.* 87, 727). — $2C_{11}H_{17}O_2N_3 + 2HNO_3 + Cu(NO_3)_2$. Blaue Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei $168-170^\circ$ (Fo., Fr., *Soc.* 87, 727).

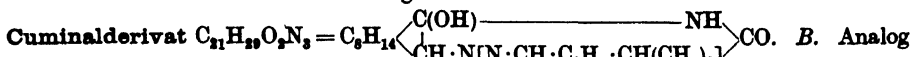
Anhydrid $C_{11}H_{17}ON_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C—NH} \\ \text{CH—N} \end{array} \text{CO(?)}$. B. Beim Kochen von Pseudo-{2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} mit konz. Salzsäure (Fo., Fr., *Soc.* 87, 734). — Nadeln (aus Alkohol). F: 280° . Ist sublimierbar. Löslich in Eisessig, schwer löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Essigester und siedendem Benzol, unlöslich in kaltem Benzol und Petroläther; löslich in konz. Salzsäure. $[\alpha]_D: -186,2^\circ$ (Chloroform; $c = 0,5$). — Reagiert nicht mit FEHLINGScher Lösung. Läßt sich nicht methylieren oder benzoylieren.

Isopropylidenderivat $C_{14}H_{23}O_2N_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C(OH)—NH} \\ \text{CH·N[N:C(CH}_3\text{)}_2\text{]} \end{array} \text{CO}$. B. Aus Pseudo-{2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} und Aceton in Ammoniak (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 87, 733). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Essigester, löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D: -187,8^\circ$ (Chloroform; $c = 0,4$). — Bei der Einw. von heißer verdünnter Salzsäure wird Aceton abgespalten.

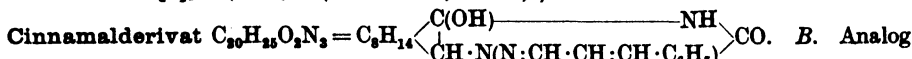
Benzalderivat $C_{18}H_{23}O_2N_3 = C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C(OH)—NH} \\ \text{CH·N(N:CH·C}_6\text{H}_5\text{)} \end{array} \text{CO}$. B. Aus Pseudo-{2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} und Benzaldehyd in verd. Essigsäure (Fo., Fr., *Soc.* 87, 728). — Prismen (aus Aceton). F: 223° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Eisessig und Essigester, sehr schwer in siedendem Petroläther und kaltem Äther. $[\alpha]_D: +420,6^\circ$ (Chloroform; $c = 2,0$). Die Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot.



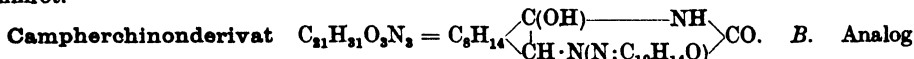
Analog der vorangehenden Verbindung (Fo., Fr., Soc. 87, 729). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218—220° (Zers.). Löslich in Eisessig und Pyridin, schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Petroläther, Äther, Aceton und Essigester. $[\alpha]_D: +20,4^\circ$ (Pyridin; $c = 0,4$), $+84,1^\circ$ (Eisessig; $c = 1,1$). Unlöslich in heißer Natronlauge; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen orangerot.



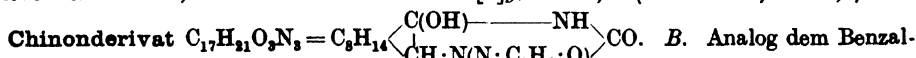
dem Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 728, 731). — Krystalle mit $1\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (aus Alkohol). F: 229° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D: +390,0^\circ$ (Chloroform; $c = 1,2$).



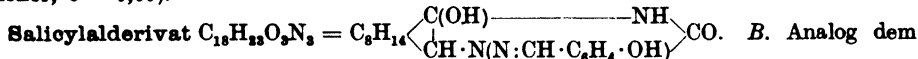
dem Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 731). — Krystalle mit $1\text{C}_6\text{H}_5$ (aus Benzol). F: 219°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D: +605,4^\circ$ (benzolfreie Substanz in Äther; $c = 0,8$), $-53,7^\circ$ (benzolfreie Substanz in Pyridin; $c = 0,8$). Drehung in verschiedenen anderen Lösungsmitteln: Fo., Fr. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen carminrot.



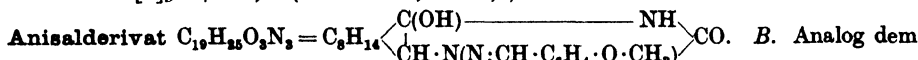
dem Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 733). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 234° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Aceton, Methanol, Alkohol und Essigester, sehr schwer in siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D: -314,2^\circ$ (Chloroform; $c = 0,9$).



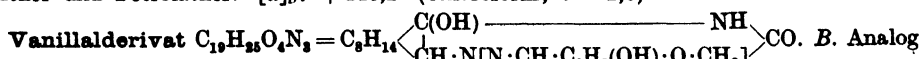
derivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 734). — Goldbraune Nadeln mit violetter Oberfläche (aus Methanol). F: 197° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin, löslich in kaltem Eisessig, heißem Aceton und heißem Essigester, sehr schwer in siedendem Benzol und warmem Äther, unlöslich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D: -1067^\circ$ (Chloroform; $c = 0,03$), -545° (Alkohol; $c = 0,09$).



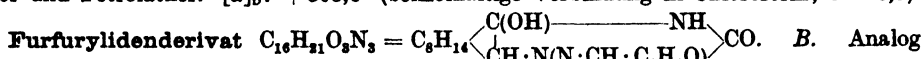
Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 729). — Platten (aus Petroläther). F: 212° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D: +283,0^\circ$ (Chloroform; $c = 0,6$).



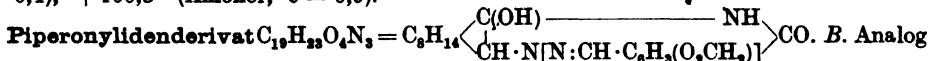
Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 730). — Platten (aus Alkohol). F: 234° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Aceton und siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D: +440,2^\circ$ (Chloroform; $c = 2,0$).



dem Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 730). — Krystalle mit $1\text{C}_6\text{H}_5$ (aus Benzol), mit $1\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (aus Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D: +308,6^\circ$ (benzolphaltige Verbindung in Chloroform; $c = 0,9$).

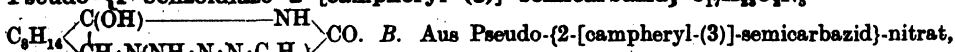


dem Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 732). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 222°. Verwittert im Exsiccator. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, heißem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D: +502,2^\circ$ (Chloroform; $c = 0,4$), $+100,5^\circ$ (Alkohol; $c = 0,9$).



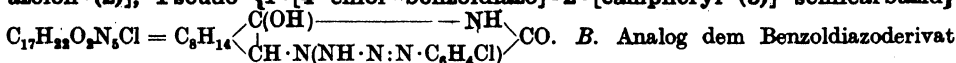
dem Benzalderivat (S. 22) (Fo., Fr., Soc. 87, 730). — Nadeln (aus Essigester), Prismen (aus Alkohol). F: 229° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol. $[\alpha]_D: +450,0^\circ$ (Chloroform; $c = 1,2$).

1-Benzoldiazoamino-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolono-(2)], Pseudo-{1-benzoldiazo-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} $C_{17}H_{23}O_3N_5 =$



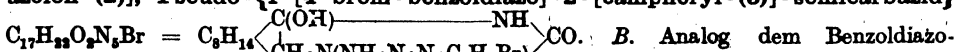
Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in verd. Salzsäure (FORSTER, *Soc.* 89, 229. — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 191° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in siedendem Benzol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20} + 235,8^\circ$ (Alkohol; $p = 1,2$). — Färbt sich am Sonnenlicht dunkelgelb. Bei der Einw. von Sonnenlicht auf Lösungen des Pseudo-{1-benzoldiazo-2-[campheryl-(3)]-semicarbazids} oder schneller beim Erhitzen mit Alkalilauge erhält man Diazobenzolimid und Pseudo-{[campheryl-(3)]-harnstoff}. Reduziert langsam siedende ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber siedende FEHLINGSche Lösung. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig ohne Kühlung entsteht Pseudo-{1-[4-nitro-benzoldiazo]-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} (s. u.). Verhalten gegen konz. Salzsäure und gegen Mercuriacetamid: F. Liefert mit Pyridin eine Additionsverbindung. — Löst sich in konz. Ammoniak unter Zersetzung mit blauer Farbe, die rasch in Dunkelgrün übergeht. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung mit roter Farbe, die rasch in Grün übergeht.

1-[4-Chlor-benzoldiazoamino]-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolono-(2)], Pseudo-{1-[4-chlor-benzoldiazo]-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid}



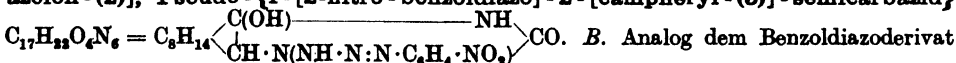
(s. o.) (F., *Soc.* 89, 236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigester und Benzol, löslich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D^{20} + 212,2^\circ$ (Alkohol; $c = 0,4$). — Reduziert siedende ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber FEHLINGSche Lösung. Verhalten beim Kochen mit verd. Alkalilauge: F. Gibt mit Mercuriacetamid einen gelben Niederschlag. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen in Grünblau übergeht. Löslich in konz. Ammoniak unter Zersetzung mit carminroter Farbe.

1-[4-Brom-benzoldiazoamino]-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolono-(2)], Pseudo-{1-[4-brom-benzoldiazo]-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid}



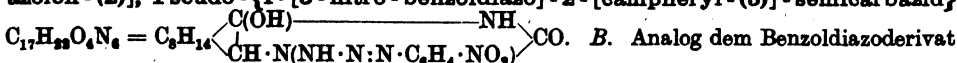
(s. o.) (F., *Soc.* 89, 237). — Alkoholhaltige Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 155—160°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D^{20} + 180,3^\circ$ (Alkohol; $c = 1,1$). — Reduziert siedende ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber FEHLINGSche Lösung. Liefert beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge 4-Brom-diazobenzolimid und Pseudo-{[campheryl-(3)]-harnstoff}. — Löst sich in konz. Ammoniak mit roter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

1-[2-Nitro-benzoldiazoamino]-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolono-(2)], Pseudo-{1-[2-nitro-benzoldiazo]-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid}



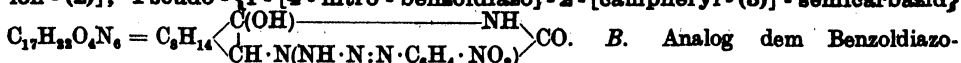
(s. o.) (F., *Soc.* 89, 232). — Rote Nadeln (aus Chloroform). F: 160° (Zers.). Leicht löslich in heißem Essigester und Chloroform, sehr schwer in warmem Äther und siedendem Benzol, unlöslich in siedendem Petroläther. Absorptionsspektrum der Lösungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: F. — Reduziert siedende alkoholisch-ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber FEHLINGSche Lösung. Bei der Einw. von verd. Alkalilauge entsteht 2-Nitro-1-azido-benzol. — Löst sich in konz. Ammoniak mit roter Farbe.

1-[3-Nitro-benzoldiazoamino]-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolono-(2)], Pseudo-{1-[3-nitro-benzoldiazo]-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid}



(s. o.) (F., *Soc.* 89, 233). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform), orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 135°; F: 170° (Zers.). Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in warmem Äther, siedendem Benzol und siedendem Chloroform, unlöslich in siedendem Petroläther. — Reduziert siedende alkoholisch-ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber FEHLINGSche Lösung. Beim Behandeln mit heißer verdünnter Alkalilauge entsteht 3-Nitro-1-azido-benzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe.

1-[4-Nitro-benzoldiazoamino]-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolono-(2)], Pseudo-{1-[4-nitro-benzoldiazo]-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid}



derivat (S. 24) (F., Soc. 89, 234). Entsteht auch beim Behandeln von Pseudo-(1-benzoldiazo-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} mit Natriumnitrit in Eisessig ohne Kühlung (F., Soc. 89, 230). — Gelbe, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol), hellrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 145° hellgelb und schmilzt bei ca. 170° (Zers.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung oder siedende alkoholisch-ammoniakalische Silber-Lösung nicht. Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht 4-Nitro-1-azido-benzol. — Löst sich in konz. Salpetersäure mit hellbrauner, in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe.

1-p-Toluoldiazoamino-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{1-p-toluoldiazo-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} $C_{15}H_{25}O_3N_5 =$

$C_6H_{14} \begin{array}{c} \text{C(OH)} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{N(NH} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{CO. B. Analog dem Benzoldiazoderivat (S. 24)}$

(F., Soc. 89, 235). — Alkoholhaltige Prismen (aus Alkohol). Schmilzt alkoholhaltig bei 80°, alkoholfrei bei 163° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Äther und Essigester, schwer in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D^{20} + 222,2^\circ$ (Alkohol; $c = 1,4$). Absorptionsspektrum der Lösungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: F. — Reduziert siedende ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber FEHLINGsche Lösung. Liefert bei der Einw. von heißer verdünnter Alkalilauge p-Diaztoluolimid. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. Die Lösung in konz. Salpetersäure ist grün und wird nach einiger Zeit braun.

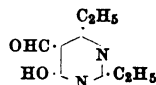
1-p-Anisoldiazoamino-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{1-p-anisoldiazo-2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} $C_{15}H_{23}O_3N_5 =$

$C_6H_{14} \begin{array}{c} \text{C(OH)} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{N(NH} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{CO. B. Analog dem Benzoldiazoderivat (S. 24)}$

(F., Soc. 89, 237). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166° (Zers.). Leicht löslich in Essigester, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in siedendem Petroläther und Benzol. — Reduziert siedende ammoniakalische Silber-Lösung, nicht aber FEHLINGsche Lösung. Bei der Einw. von heißer verdünnter Alkalilauge entsteht p-Methoxy-diazo-benzolimid. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht. Die Lösung in konz. Salpetersäure ist braun.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-6} O_2 N_2$.

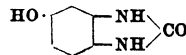
6-Oxy-2.4-diäthyl-pyrimidin-aldehyd-(5) $C_9H_{13}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Diäthyl-5-formyl-pyrimidin-(6), Bd. XXIV, S. 367.



e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-8} O_2 N_2$.

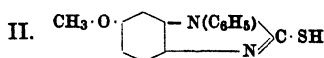
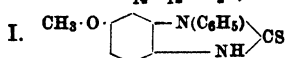
1. 3-Oxy-o-chinon-diazid-(1) $C_6H_4O_2N_2 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C(OH)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$. Verbindungen, die als Derivate dieses und anderer Oxychinondiazeide aufgefaßt werden können, s. Bd. XVI, S. 535, 536.

2. 5(bzw.6)-Oxy-2-oxo-benzimidazolin, 5(bzw.6)-Oxy-benzimidazolon $C_7H_5O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.



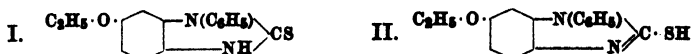
5(bzw. 6)-Äthoxy-benzimidazolon $C_9H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot \text{O} \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. B. Durch Einw. von Phosgen auf in Eisessig gelöstes 3.4-Diaminophenol (Bd. XIII, S. 564) (COHN, B. 32, 2240). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 266° bis 268°. Sehr schwer löslich. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in Natronlauge.

1-Phenyl-6-methoxy-benzimidazolthion bzw. 1-Phenyl-6-methoxy-2-mercapto-benzimidazol $C_{14}H_{11}ON_2S$, Formel I bzw. II. B. Beim Kochen von 4-Amino-



3-anilino-phenol-methyläther mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (JACOBSON, JAENICKE, F. MEYER, B. 29, 2682). — Nadeln (aus Benzol). F: 208°. Leicht löslich in heißem Benzol; löslich in verd. Alkalilauge.

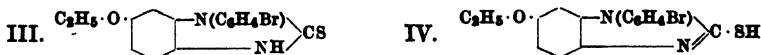
1-Phenyl-6-äthoxy-benzimidazolthion bzw. **1-Phenyl-6-äthoxy-2-mercapto-benzimidazol** $C_{17}H_{18}ON_2S$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von



4-Amino-3-anilino-phenol-äthyläther mit Schwefelkohlenstoff (JACOBSON, FISCHER, *B.* **35**, 1001). Beim Erhitzen von 4-Äthoxy-hydrazobenzol mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 150° (J., HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3848). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (J., F.). Schwer löslich in Alkohol; löslich in verd. Kalilauge (J., F.). — $Hg(C_{17}H_{18}ON_2S)_2$. Nadeln (J., H.).

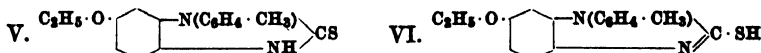
Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2S$ (1-Phenyl-6-äthoxy-2-acetylmercapto-benzimidazol $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \text{N}(\text{C}_6H_5) \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$). *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-6-äthoxy-benzimidazolthion mit geschmolzenem Natriumacetat und Acetanhydrid (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3849). — Nadeln (aus Eisessig). F: $163\text{--}164^\circ$. Schwer löslich in Alkohol; wird in alkoh. Lösung leicht verseift.

1-[3-Brom-phenyl]-6-äthoxy-benzimidazolthion bzw. **1-[3-Brom-phenyl]-6-äthoxy-2-mercapto-benzimidazol** $C_{17}H_{17}ON_2BrS$, Formel III bzw. IV. *B.* Beim Kochen



von 3'-Brom-3-äthoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (JACOBSON, FRANZ, ZÄAR, *B.* **36**, 3869). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 201° . Löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Äther. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen.

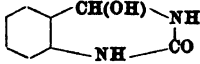
1-p-Tolyl-6-äthoxy-benzimidazolthion bzw. **1-p-Tolyl-6-äthoxy-2-mercapto-benzimidazol** $C_{18}H_{20}ON_2S$, Formel V bzw. VI. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Äthoxy-4-methyl-



hydrazobenzol mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 150° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3850). — Nadeln (aus Alkohol). F: $205\text{--}206^\circ$. Leicht löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen. Gibt mit Quecksilberoxyd ein schwer lösliches, in Nadeln krystallisierendes Quecksilbersalz.

Verbindung $C_{18}H_{20}O_2N_2S$ (1-p-Tolyl-6-äthoxy-2-acetylmercapto-benzimidazol $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \text{N}(\text{C}_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$). *B.* Beim Kochen von 1-p-Tolyl-6-äthoxy-benzimidazolthion mit Natriumacetat und Acetanhydrid (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3851). — Nadeln (aus Eisessig). F: 145° .

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2N_2$.

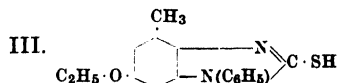
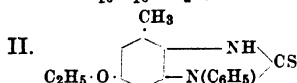
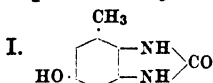
1. **4-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin** $C_8H_8O_2N_2$,  s. nebenstehende Formel.

3-Phenyl-4-methoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5 \text{---} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_5$. Zur Konstitution vgl. REISSERT, SCHAAF, *B.* **59** [1926], 2496. — *B.* Beim Erhitzen von N-Anilinoformyl-isatinsäure (Bd. XIV, S. 649) mit Methylalkohol im Rohr auf ca. 100° (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 287). — F: 197° (G.), $199\text{--}201^\circ$ (R., SCH.).

3-Phenyl-4-äthoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5 \text{---} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2H_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_5$. Zur Konstitution vgl. REISSERT, SCHAAF, *B.* **59** [1926], 2496. — *B.* Beim Erhitzen von N-Anilinoformyl-isatinsäure (Bd. XIV, S. 649) mit Alkohol im Rohr auf 100° (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 286). — Nadeln. F: $185\text{--}186^\circ$ (R., SCH.).

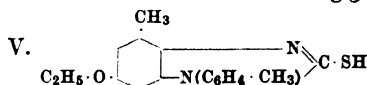
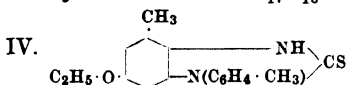
2. **6-Oxy-2-oxo-4-methyl-benzimidazoln**, **6-Oxy-4-methyl-benzimidazoln** $C_8H_8O_2N_2$, Formel I (S. 27).

1-Phenyl-6-äthoxy-4-methyl-benzimidazolthion bzw. **1-Phenyl-6-äthoxy-2-mercapto-4-methyl-benzimidazol** $C_{16}H_{16}ON_2S$, Formel II bzw. III. *B.* Durch Erhitzen



von 4-Äthoxy-2-methyl-hydrazobenzol mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 150° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3853). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 244—245°. Löslich in Alkalilauge. Die heiße alkoholische Lösung liefert mit Quecksilberoxyd eine krystallinische Quecksilberverbindung.

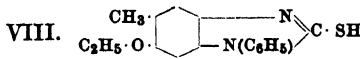
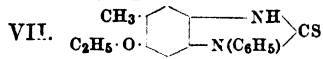
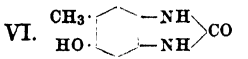
1-o-Tolyl-6-äthoxy-4-methyl-benzimidazolthion bzw. **1-o-Tolyl-6-äthoxy-2-mercapto-4-methyl-benzimidazol** $C_{17}H_{18}ON_2S$, Formel IV bzw. V. *B.* Bei 14-tägigem Auf-



bewahren von 4-Äthoxy-2,2'-dimethyl-hydrazobenzol mit Schwefelkohlenstoff (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* 36, 3854). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 240°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Gibt eine Quecksilberverbindung.

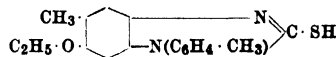
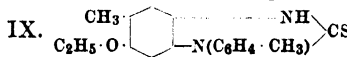
3. 6-Oxy-2-oxo-5-methyl-benzimidazol, **6-Oxy-5-methyl-benzimidazol** $C_8H_6O_2N_2$, Formel VI.

1-Phenyl-6-äthoxy-5-methyl-benzimidazolthion bzw. **1-Phenyl-6-äthoxy-2-mercapto-5-methyl-benzimidazol** $C_{16}H_{16}ON_2S$, Formel VII bzw. VIII. *B.* Beim Kochen von



5-Amino-4-anilino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 588) mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (JACOBSON, *A.* 287, 150). — Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 238—240°.

1-o-Tolyl-6-äthoxy-5-methyl-benzimidazolthion bzw. **1-o-Tolyl-6-äthoxy-2-mercapto-5-methyl-benzimidazol** $C_{17}H_{18}ON_2S$, Formel IX bzw. X. *B.* Bei der Einw. von



Schwefelkohlenstoff auf 5-Amino-4-o-toluidino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (JACOBSON, *A.* 287, 190). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 253°. Leicht löslich in Äther und Benzol in der Wärme; leicht löslich in verd. Alkalilauge.

1-p-Tolyl-6-äthoxy-5-methyl-benzimidazolthion bzw. **1-p-Tolyl-6-äthoxy-2-mercapto-5-methyl-benzimidazol** $C_{17}H_{18}ON_2S$, Formel IX bzw. X (s. o.). *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-4-p-toluidino-2-äthoxy-1-methyl-benzol mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf dem Wasserbad (JACOBSON, *A.* 287, 202). Beim Erhitzen von 4-Äthoxy-3,4'-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 604) mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 150° (J., HUGERSHOFF, *B.* 36, 3855). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). *F.*: 205—206° (J.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; löslich in Alkaliläugen (J.). Liefert eine krystallinische Quecksilberverbindung (J., H.).

4. 4-Oxy-5 (bzw. 3)-oxo-3 (bzw. 5)-phenyl-pyrazolidin, **4-Oxy-3 (bzw. 5)-phenyl-pyrazolidon** (5 bzw. 3) $C_9H_{10}O_2N_2$ =

4-Oxy-1.5-diphenyl-pyrazolidon (3) $C_{16}H_{14}O_2N_2$ =

Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit dem Natriumsalz der inakt. β -Phenyl-glycidsäure (Bd. XVIII, S. 302) in Alkohol im Rohr auf 100° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* 85, 1492). — Platten (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). *F.*: 173,5°. Löslich in heißer Soda-Lösung. — Geht beim Erhitzen im Hochvakuum auf 230—285°, beim Schmelzen mit Zinkchlorid oder beim Erwärmen mit Kalilauge oder Soda-Lösung in 1.5-Diphenyl-pyrazolidon-(3) über. — $NaC_{16}H_{13}O_2N_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 80°.

2-Methyl-4-oxy-1.5-diphenyl-pyrazolidon (3) $C_{16}H_{16}O_2N_2$ =

B. Beim Kochen des Natriumsalzes des 4-Oxy-1.5-diphenyl-pyrazolidons-(3) mit Methyljodid in Methanol (JAPP, MAITLAND, *Soc.* 85, 1494). — Sechseckige Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 163—164°. Schwer löslich in Wasser.

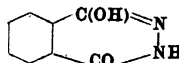
2-Methyl-4-acetoxy-1.5-diphenyl-pyrazolidon-(3) $C_{19}H_{18}O_4N_2 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{---} CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 2-Methyl-4-oxy-1.5-diphenyl-pyrazolidon-(3) mit Acetanhydrid (JAPP, MITTLAND, Soc. 85, 1494). — Prismen (aus Alkohol). F: 155°.

2-Acetyl-4-acetoxy-1.5-diphenyl-pyrazolidon-(3) $C_{19}H_{18}O_4N_2 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{---} CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 4-Oxy-1.5-diphenyl-pyrazolidon-(3) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (JAPP, MITTLAND, Soc. 85, 1493). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

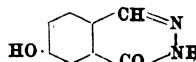
1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_6O_2N_2$.

1. 4-Oxy-1-oxo-1.2-dihydro-phthalazin, 4-Oxy-phthalazon-(1) $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.4-Di-oxo-tetrahydrophthalazin, Phthalhydrazid, Bd. XXIV, S. 371.

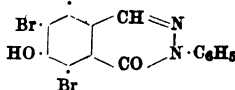


2-Phenyl-4-äthoxy-phthalazon-(1) $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C(O \cdot C_2H_5) : N \\ CO \text{---} N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Beim Kochen von α, β -Phthalyl-phenylhydrazin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (HÖTTE, J. pr. [2] 35, 286; ROWE, GILLAN, PETERS, Soc. 1935, 1810, 1815). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106° (H.), 108—109° (R., G., P.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol (H.).

2. 7-Oxy-1-oxo-1.2-dihydro-phthalazin, 7-Oxy-phthalazon-(1) $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.



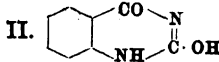
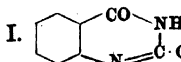
2-Phenyl-5.6.8-tribrom-7-oxy-phthalazon-(1) $C_{14}H_3O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-formyl-benzoesäure (Bd. X, S. 951) und essigsäurem Phenylhydrazin in warmer Eisessig-Lösung (ZINCKE, BUFF, A. 361, 238). — Nadeln (aus Eisessig). F: 224—225°. Schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, leichter in Benzol; unlöslich in Alkalilauge.



2-Phenyl-5.6.8-tribrom-7-methoxy-phthalazon-(1) $C_{15}H_5O_2N_2Br_3 =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br_3 \cdot \begin{matrix} CH : N \\ CO \text{---} N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus 3.4.6-Tribrom-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure und Phenylhydrazin in heißer, essigsaurer Lösung (ZINCKE, BUFF, A. 361, 237). — Nadeln (aus Eisessig). F: 240—242° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2-Phenyl-5.6.8-tribrom-7-acetoxy-phthalazon-(1) $C_{16}H_3O_4N_2Br_3 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br_3 \cdot \begin{matrix} CH : N \\ CO \text{---} N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus 2-Phenyl-5.6.8-tribrom-7-oxy-phthalazon-(1) bei Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, BUFF, A. 361, 239). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 171°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol.

3. 2-Oxy-4-oxo-3.4 (bezw. 1.4) - dihydro-chinazolin, 2-Oxy-chinazon-(4) $C_8H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II, ist desmotrop mit 2.4-Di-oxo-tetrahydrochinazolin, N.N'-Benzoylen-harnstoff, Bd. XXIV, S. 373.



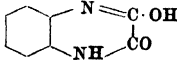
2-Äthoxy-chinazon-(4) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CO \cdot NH \\ N = C \cdot O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. B. Bei 8-tägigem Aufbewahren von Anthranilsäure mit alkoh. Dicyan-Lösung (GRIESS, B. 2, 415; 11, 1987). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (G., B. 2, 416). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (G., B. 2, 416). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol oder Äther (G., B. 2, 416). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und N.N'-Benzoylen-harnstoff (G., B. 2, 416). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht N.N'-Benzoylen-guanidin (G., B. 2, 417).

3-Phenyl-2-methoxy-chinazolon-(4) $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2-chlor-chinazolon-(4) mit Natriummethylat in Methanol (McCoy, *Am. 21*, 160). — Krystalle (aus Methanol). F: 134°. — Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht 3-Phenyl-2,4-dioxo-tetrahydrochinazolin.

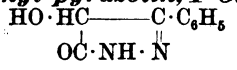
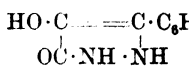
3-Phenyl-2-methylmercapto-chinazolon-(4) $C_{15}H_{12}ON_2S = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Beim Kochen von 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-tetrahydrochinazolin in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Methyljodid (McCoy, *Am. 21*, 150; *B. 30*, 1690 Anm.). — Nadeln. F: 125°. Leicht löslich in Alkohol.

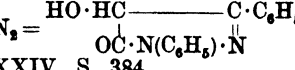
3-Phenyl-2-äthylmercapto-chinazolon-(4) $C_{16}H_{14}ON_2S = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. B. Beim Kochen von 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-tetrahydrochinazolin in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Äthyljodid (McCoy, *Am. 21*, 149; *B. 30*, 1689). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114°. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Äthylmercaptan und 3-Phenyl-2,4-dioxo-tetrahydrochinazolin. Beim Erhitzen mit Anilin auf 300° entsteht in geringer Menge 3-Phenyl-4-oxo-2-phenylimino-tetrahydrochinazolin (Bd. XXIV, S. 377).

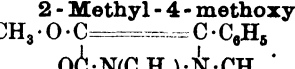
4. 3-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinoxalin, 3-Oxy-chinoxalin-(2) $C_8H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

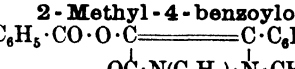
1-Methyl-3-oxy-chinoxalin-(2)-4-oxyd $C_9H_8O_3N_2 =$  Vgl. hierzu 1-Oxy-4-methyl-2,3-dioxo-tetrahydrochinoxalin, Bd. XXIV, S. 381.

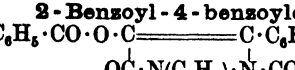
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_3N_2$.

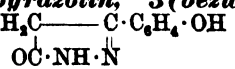
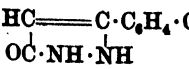
1. 4-Oxy-5 (bezw. 3)-oxo-3 (bezw. 5)-phenyl-pyrazolin, 4-Oxy-3 (bezw. 5)-phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_9H_8O_3N_2 =$  bezw. 

4-Oxy-1,3-diphenyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{12}O_3N_2 =$  ist desmotrop mit 4,5-Dioxo-1,3-diphenyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 384.

2-Methyl-4-methoxy-1,3-diphenyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}O_3N_2 =$  B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 2-Methyl-4-oxy-1,3-diphenyl-pyrazolons-(5) (Bd. XXIV, S. 384) mit Methyljodid (SACHS, BECHERESCU, *B. 36*, 1137). — Nadeln. F: 155°.

2-Methyl-4-benzoyloxy-1,3-diphenyl-pyrazolon-(5) $C_{23}H_{18}O_3N_2 =$  B. Aus 2-Methyl-4-oxy-1,3-diphenyl-pyrazolon-(5) und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (SACHS, BECHERESCU, *B. 36*, 1138). — Nadeln (aus hochsiedendem Ligroin). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser und Aceton.

2-Benzoyl-4-benzoyloxy-1,3-diphenyl-pyrazolon-(5) $C_{29}H_{20}O_4N_2 =$  B. Aus 4-Oxy-1,3-diphenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 384) und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (SACHS, BECHERESCU, *B. 36*, 1137). — Nadeln.

2. 5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-[2-oxy-phenyl]-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-[2-Oxy-phenyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_9H_8O_3N_2 =$  bezw. 

1-Phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{14}O_3N_2 =$
 $HC \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 2-Methoxy-benzoylessig-
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH$
 säure-äthylester und Phenylhydrazin in Eisessig (TAHARA, B. 25, 1307). — Prismen (aus
 Alkohol). F: 114°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther; leicht löslich in Natronlauge.

3. 6 (oder 7)-Oxy-3-oxo-2-methyl-3,4-dihydro-chinoxalin, I. $HO \{ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \}$ II. $HO \{ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{OH} \}$
 6 (oder 7)-Oxy-2-methyl-chinoxalon-(3) bzw. 3.6 (oder 3.7)-Dioxy-2-methyl-chinoxalin $C_9H_8O_3N_2$, Formel I
 bzw. II.

6 (oder 7)-Methoxy-2-methyl-chinoxalon-(3) $C_{10}H_{10}O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \text{---} \text{NH} \cdot \text{CO} \text{---} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 3.4-Diamino-phenol-methyl-
 äther (erhalten bei der Reduktion von 3-Nitro-4-amino-phenol-methyläther mit Zinkstaub
 und Natronlauge in alkoh. Lösung) und Brenztraubensäure in Wasser (HINSBERG, A. 292,
 250). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 197°. Sublimierbar.

6 (oder 7)-Äthoxy-2-methyl-chinoxalon-(3) $C_{11}H_{12}O_3N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \text{---} \text{NH} \cdot \text{CO} \text{---} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. B. Beim Erhitzen von 6 (oder 7)-Äthoxy-
 chinoxalon-(3)-essigsäure-(2)-äthylester mit Natronlauge (AUTENRIETH, HINSBERG, B. 25,
 499). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 224°. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich
 leicht in Alkohol und Äther.

3. 6-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, 3-[4-Oxy-
 phenyl]-pyridazinon-(6) $C_{10}H_{10}O_3N_2 =$
 $H_2C \text{---} C(C_6H_4 \cdot OH) : N$
 $H_2C \text{---} CO \text{---} NH$

3-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazinon-(6) $C_{11}H_{12}O_3N_2 =$
 $H_2C \text{---} C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) : N$ B.
 $H_2C \text{---} CO \text{---} NH$
 Beim Erhitzen einer Lösung von β -Anisoyl-propionsäure und Hydrazinsulfat in 1n-Alkali-
 lauge auf dem Wasserbad (POPPENBERG, B. 34, 3258). — Blättchen. F: 147—148°. Löslich
 in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, fast
 unlöslich in Ligroin.

3-[4-Äthoxy-phenyl]-pyridazinon-(6) $C_{13}H_{14}O_3N_2 =$
 $H_2C \text{---} C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) : N$ B.
 $H_2C \text{---} CO \text{---} NH$
 Beim Erhitzen von β -[4-Äthoxy-benzoyl]-propionsäure mit Hydrazinsulfat in Natronlauge
 auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 405). — Nadeln. F: 145—146°. Schwer löslich
 in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

1-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyridazinon-(6) $C_{17}H_{16}O_3N_2 =$
 $H_2C \text{---} C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) : N$
 $H_2C \text{---} CO \text{---} N \cdot C_6H_5$ B. Beim Erwärmen der Lösung eines Alkalisalzes der β -Anisoyl-
 propionsäure mit Phenylhydrazinacetat und etwas Essigsäure auf dem Wasserbad (POPPEN-
 BERG, B. 34, 3258). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 103°. Ziemlich leicht löslich in Methanol,
 Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin und Chloroform, unlöslich in Wasser.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_3N_2$.

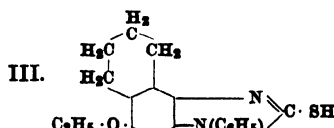
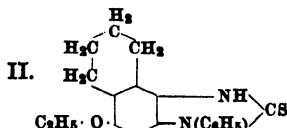
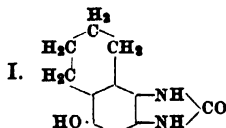
1. 5 (bzw. 3) - Oxo - 3 (bzw. 5) - methyl - 4 - [α -oxy - benzyl] - pyrazolin,
 3 (bzw. 5) - Methyl - 4 - [α -oxy - benzyl] - pyrazolon - (5 bzw. 3) $C_{11}H_{12}O_3N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $OC \cdot NH \cdot N$ bzw. $OC \cdot NH \cdot NH$

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-[α -oxy-benzyl]-pyrazolon-(5), 4-[α -Oxy-benzyl]-
 antipyrin $C_{18}H_{18}O_3N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ B. Bei der Reduktion von
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$
 4-Benzoyl-antipyrin mit 4%igem Natriumamalgam in absol. Alkohol bei 55—60° (MICHAELIS,
 ENGELHARDT, B. 41, 2671). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in Wasser,
 leicht in Alkohol. Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv braunrote Färbung. — Spaltet sich beim
 Erwärmen mit verd. Salzsäure in Antipyrin und Benzaldehyd, die sich zu 4.4'-Benzal-di-
 antipyrin kondensieren.

1-Phenyl-3-methyl-4-[α -phenylmercapto-benzyl]-pyrasolon-(5) $C_{22}H_{20}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot HC \xrightarrow{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) und Thiophenol in Benzol (RUHEMANN, *Soc.* 87, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Löslich in heißem Alkohol mit roter Farbe.

2. 4'-Oxy-2-oxo-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin]¹⁾ 6-Oxy-4.5-tetramethylen-benzimidazolon $C_{11}H_{11}O_2N_2$, Formel I.

1-Phenyl-6-äthoxy-4.5-tetramethylen-benzimidazolthion bzw. 1-Phenyl-6-äthoxy-2-mercapto-4.5-tetramethylen-benzimidazol $C_{11}H_{20}ON_2S$, Formel II bzw. III.



B. Bei 4-tägigem Kochen von 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyl-äther (Bd. XIII, S. 663) mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (JACOBSON, TURNBULL, *B.* 31, 903). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 269—270°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin und Äther, sehr schwer in Alkohol.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_2 N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. 6-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-dihydropyridazin, 3-[4-Oxy-phenyl]-pyridazon-(6) bzw. 6-Oxy-3-[4-oxy-phenyl]-pyridazin $C_{10}H_8O_2N_2 = HC \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : N} HC \cdot CO \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : N} NH$ bzw. $HC \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : N} HC \cdot C(OH) = N$. B. Beim Kochen von 3-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazon-(6) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (POPPEBERG, *B.* 34, 3280). — Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 290°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigester, leichter in Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Alkalilauge.

3-[4-Benzoyloxy-phenyl]-pyridazon-(6) bzw. 6-Oxy-3-[4-benzoyloxy-phenyl]-pyridazin $C_{17}H_{12}O_4N_2 = HC \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) : N} HC \cdot CO \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) : N} NH$ bzw. $HC \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) : N} HC \cdot C(OH) = N$. Rötliche Blättchen (aus Alkohol). F: 254° (POPPEBERG, *B.* 34, 3280).

3-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazon-(6) bzw. 6-Oxy-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin $C_{11}H_8O_2N_2Br = HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3) : N} HC \cdot CO \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3) : N} NH$ bzw. $HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3) : N} HC \cdot C(OH) = N$. B. Bei der Einw. von 2 Mol Brom auf 1 Mol 3-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-(6) in Eisessig (POPPEBERG, *B.* 34, 3259). — Krystallinisch. F: 263°. Löslich in Eisessig, sonst sehr schwer löslich. Löslich in Alkalilauge. — Beim Erwärmen mit Phosphoroxchlorid auf dem Wasserbad entsteht 6-Chlor-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin (Bd. XXIII, S. 393).

3-[3-Brom-4-äthoxy-phenyl]-pyridazon-(6) bzw. 6-Oxy-3-[3-brom-4-äthoxy-phenyl]-pyridazin $C_{13}H_{11}O_2N_2Br = HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5) : N} HC \cdot CO \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5) : N} NH$ bzw. $HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5) : N \xrightarrow{HC \cdot C(C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5) : N} HC \cdot C(OH) = N$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 406). — Rhomben (aus Essigsäure). Sintert bei ca. 220°, schmilzt bei 240—243°. Löslich in Alkalilauge. — Beim Kochen mit Phosphoroxchlorid entsteht 6-Chlor-3-[3-brom-4-äthoxy-phenyl]-pyridazin (Bd. XXIII, S. 393).

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1-Methyl-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazon-(6) $C_{11}H_{11}O_2N_2Br = HC \cdot C(C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3) : N$
 $HC \begin{array}{c} \parallel \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \cdot N \cdot CH_3 \\ \cdot \end{array}$ B. Beim Erwärmen von 3-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazon-(6) mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (POPPENBERG, B. 34, 3259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

1-Äthyl-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazon-(6) $C_{13}H_{13}O_2N_2Br = HC \cdot C(C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3) : N$
 $HC \begin{array}{c} \parallel \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \cdot N \cdot C_2H_5 \\ \cdot \end{array}$ B. Analog der vorhergehenden Verbindung (POPPENBERG, B. 34, 3259). — F: 140°.

2-Oxy-6-oxo-4-phenyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-phenyl-pyrimidon-(6) (4-Phenyl-uracil) $C_{10}H_8O_2N_2 = HC \begin{array}{c} \cdot C(C_6H_5) \cdot N \\ \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} \cdot N \\ \cdot NH \end{array} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxo-4-phenyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 397.

2-Methylmercapto-4-phenyl-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-2-methylmercapto-4-phenyl-pyrimidin** $C_{11}H_{10}ON_2S = HC \begin{array}{c} \cdot C(C_6H_5) \cdot N \\ \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} \cdot N \\ \cdot NH \end{array} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$HC \begin{array}{c} \cdot C(C_6H_5) \cdot N \\ \cdot C(OH) = N \end{array} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Stehenlassen von Benzoylessigester mit jodwasserstoffsäurem S-Methyl-isothioharnstoff in alkal. Lösung (WHEELER, MERRIAM, Am. 29, 490). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 4-Phenyl-uracil.

3-Oxy-4-oxo-5-phenyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-5-phenyl-pyrimidon-(4) (5-Phenyl-uracil) $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \cdot CO \cdot NH \\ \cdot CH \end{array} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,4-Dioxo-5-phenyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 398.

2-Äthylmercapto-5-phenyl-pyrimidon-(4) bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-phenyl-pyrimidin** $C_{13}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \cdot CO \cdot NH \\ \cdot CH \end{array} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.
 $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \cdot C(OH) : N \\ \cdot CH \end{array} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Natrium-phenylformyllessigsäure-äthylester auf S-Äthyl-isothioharnstoff in alkal. Lösung (WHEELER, BRISTOL, Am. 33, 460). — Prismen (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht 5-Phenyl-uracil.

4-Oxy-5-oxo-4-benzal- Δ^2 -pyrazolin, 3-Oxy-4-benzal-pyrazolon-(5)
 $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : C \begin{array}{c} \cdot CO \\ \cdot HO \cdot C : N \cdot NH \end{array}$

1-Phenyl-3-oxy-4-benzal-pyrazolon-(6) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : C \begin{array}{c} \cdot CO \\ \cdot HO \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3,5-dioxo-4-benzal-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 398.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

1. 6-Oxo-4-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-pyrimidon-(6) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HC \begin{array}{c} \cdot C(CH_3) \cdot N \\ \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} \cdot N \\ \cdot NH \end{array} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methyl-2-[2-äthoxy-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[2-äthoxy-phenyl]-pyrimidin** $C_{13}H_{14}O_2N_2 = HC \begin{array}{c} \cdot C(CH_3) \cdot N \\ \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} \cdot N \\ \cdot NH \end{array} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw.
 $HC \begin{array}{c} \cdot C(CH_3) \cdot N \\ \cdot C(OH) = N \end{array} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus salzsaurem 2-Äthoxy-benzamidin, Natronlauge und Acetessigester (PINNER, B. 23, 2953; P., Die Imido-äther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 278). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. 6-Oxo-4-methyl-2-[4-oxy-phenyl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidin** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HC \begin{array}{c} \cdot C(CH_3) \cdot N \\ \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} \cdot N \\ \cdot NH \end{array} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bzw. $HC \begin{array}{c} \cdot C(CH_3) \cdot N \\ \cdot C(OH) = N \end{array} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Kochen von 6-Chlor-4-methyl-2-[4-methoxy-

phenyl]-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 395) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 1528). — Prismen. Schmilzt noch nicht bei 265°. Löslich in Alkalilaugen und verdünnten Säuren.

4-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidin** $C_{11}H_{11}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus salzsaurem Anisamidin, Acetessigester und Natronlauge (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 1527). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid 6-Chlor-4-methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidin.

4-Methyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidin** $C_{13}H_{15}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus salzsaurem 4-Äthoxy-benzamidin, Acetessigester und Natronlauge (PINNER, B. 23, 2954; P., Die Imido-äther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 279). — Prismen (aus Alkohol). F: 204°. Sehr schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Äther, leichter in Alkohol.

3. 5 (bzw. 3) - Oxy - 3 (bzw. 5) - methyl - 4 - benzoyl - pyrazol $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C = C \cdot CH_3$
 $HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\parallel}{N}$ bzw. $HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N \cdot \overset{\parallel}{N}H$

1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\parallel}{N}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-(5), Bd. XXIV, S. 400.

1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{24}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Acetessigsäureäthylester-phenyl- $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\parallel}{N}$ hydrazon mit Benzoylchlorid (NEF, A. 266, 126). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 20) oder 1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 355) beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid (N.; vgl. STOLZ, J. pr. [2] 55, 450; MICHAELIS, ENGELHARDT, B. 41, 2669). Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 400) und Benzoylchlorid in alk. Lösung (M., BENDER, B. 36, 524). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (N.). — Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 125° entsteht 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 185) (M., B.).

1-Phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol, 4-Benzoyl-pseudothiopyrin $C_{15}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolthion-(5) (Bd. XXIV, S. 402) und Methyljodid in warmer alkalischer Lösung (MICHAELIS, A. 361, 287). Beim Erhitzen von 4-Benzoyl-pseudothiopyrin-jodmethylat (S. 34) (M., ENGELHARDT, B. 41, 2674). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (M.).

1-Phenyl-5-methylsulfon-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol, 4-Benzoyl-pseudothio-pyrim-sulfon $C_{15}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. B. Bei der Oxydation von $CH_3 \cdot SO_2 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\parallel}{N}$ 4-Benzoyl-pseudothio-pyrim mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 361, 288). — Tafeln (aus Alkohol). F: 167°.

1-Phenyl-5-äthylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{19}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Äthylmercaptan auf 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 185) in alkoholischem-alkalischer Lösung (MICHAELIS, A. 361, 289). Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolthion-(5) (Bd. XXIV, S. 402) und Äthyljodid in warmer alkalischer Lösung (M., A. 361, 288). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.

1-Phenyl-5-äthylsulfon-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{19}H_{19}O_2N_2S$ =
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. B. Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-äthylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 361, 289). — Nadeln. F: 122°.

1-Phenyl-5-phenylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{23}H_{19}ON_2S$ =
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 185) mit Thiophenol und Natriumäthylat (MICHAELIS, A. 361, 289). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°.

1-Phenyl-5-phenylsulfon-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{23}H_{19}O_2N_2S$ =
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. B. Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-phenylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 361, 290). — Nadeln. F: 125°. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-5-phenylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol zurück.

1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{24}H_{20}ON_2S$ =
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolthion-(5) (Bd. XXIV, S. 402) und Benzylchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, A. 361, 290). — Nadeln. F: 116°.

1-Phenyl-5-benzoylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{24}H_{18}O_2N_2S$ =
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (MICHAELIS, A. 361, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°.

1-Phenyl-5-carboxymethylmercapto-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol, S-[1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-thioglykolsäure $C_{19}H_{16}O_3N_2S$ =
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolthion-(5) (Bd. XXIV, S. 402) mit Chloressigsäure in alkoholisch-alkalischer Lösung (MICHAELIS, A. 361, 291). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-disulfid $C_{34}H_{26}O_2N_4S_2$ =
 $\left[CH_3 \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CO \cdot C_6H_5 \right]_2$. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolthion-(5) (Bd. XXIV, S. 402) beim Behandeln mit Jodkaliumjodid-Lösung in alkal. Lösung oder mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 361, 286). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 185) mit Natriumdisulfid in alkoh. Lösung (M., A. 361, 287). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, leicht in heißem Alkohol, in Benzol und Chloroform.

1-Phenyl-5-methylmercapto-3,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{20}O_2N_2S$ =
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. — Jodid, 4-Benzoyl-thiopyrin-pseudojodmethylat, 4-Benzoyl-pseudothiopyrin-jodmethylat $C_{19}H_{19}OSN_2$. I. B. Aus 4-Benzoyl-thiopyrin (Bd. XXIV, S. 402) und Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, ENGELHARDT, B. 41, 2673). Prismen. F: 168°. Liefert beim Erhitzen 4-Benzoyl-pseudothiopyrin (S. 33).

4. 5-Oxo-3-methyl-4-salicylal- Δ^1 -pyrazolin, 3-Methyl-4-salicylal-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_2N_2$ =
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$
 $OC \cdot NH \cdot N$.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-äthoxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{18}O_2N_2$ =
 $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 2-Äthoxy-benzaldehyd auf 135° (TAMBOUR, B. 33, 865). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot.

5. **5-Oxo-3-methyl-4-[3-oxo-benzal]- Δ^2 -pyrazolin, 3-Methyl-4-[3-oxo-benzal]-pyrazolon-(5)** $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$

1-Phenyl-3-methyl-4-[3-äthoxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{18}O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$. B. Analog 1-Phenyl-3-methyl-4-[2-äthoxy-benzal]-pyrazolon-(5) (S. 34) (TAMBOR, B. 33, 865). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 107°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun, nach Zusatz von Wasser gelb.

6. **5-Oxo-3-methyl-4-[4-oxo-benzal]- Δ^2 -pyrazolin, 3-Methyl-4-[4-oxo-benzal]-pyrazolon-(5)** $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-oxo-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 4-Oxybenzaldehyd beim Erhitzen für sich oder beim Stehenlassen in alkoholisch-alkalischer Lösung (TAMBOR, B. 33, 866, 867). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 226°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb.

1-Phenyl-3-methyl-4-anisal-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 1 Mol Anisaldehyd (TAMBOR, B. 33, 866). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 128,5°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-äthoxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{18}O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (TAMBOR, B. 33, 866). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 130°.

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-acetoxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{16}O_3N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$. Hellrote Nadeln (aus Äther). F: 137° (TAMBOR, B. 33, 867).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2N_2$.

1. **6-Oxo-4-methyl-2-[α -oxy-benzyl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidin-(6)** bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidin** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{OH}) = \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Stehenlassen von 1 Mol Acetessigester mit 1 Mol salzsaurem Mandelsäure-amidin und 1 Mol NaOH (PINNER, B. 23, 2948; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 282). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 216°. Schwer löslich in absol. Alkohol, in Äther und Benzol. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalilösungen. — $\text{AgC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Niederschlag. — $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HCl}$. Nadeln. Wird bei 212° weich und schmilzt bei 217° unter völliger Zersetzung. — Pikrat $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Nadeln. F: 175°.

4-Methyl-2-[α -acetoxy-benzyl]-pyrimidin-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[α -acetoxy-benzyl]-pyrimidin** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{OH}) = \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Kochen von 4-Methyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidin-(6) mit Acetanhydrid (PINNER, B. 23, 2949; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 283). — Prismen. F: 170° (P., B. 23, 2949), 180° (P., Die Imidoäther, S. 283). Schwer löslich in absol. Alkohol. — $\text{AgC}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Niederschlag. — $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{HCl}$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 188°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther und Benzol. — Pikrat $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Nadeln. F: 160° (Zers.).

4-Methyl-2-[α -benzoyloxy-benzyl]-pyrimidin-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[α -benzoyloxy-benzyl]-pyrimidin** $C_{19}H_{16}O_3N_2 =$ $\text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{OH}) = \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidon-(6) mit Benzoylchlorid (PINNER, *B.* 23, 2950; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 284). — Enthält $1H_2O$. F: 205—208°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Eisessig). Schwärzt sich bei 238° und schmilzt bei 240°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2. 2-Oxy-6-oxo-4-methyl-5-benzyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-methyl-5-benzyl-pyrimidin-(6) (4-Methyl-5-benzyl-uracil) $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-5-benzyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 403.

2-Äthylmercapto-4-methyl-5-benzyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-5-benzyl-pyrimidin $C_{14}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf 4-Methyl-5-benzyl-2-thio-uracil in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, McFARLAND, *Am.* 42, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht 4-Methyl-5-benzyl-uracil.

2-Benzylmercapto-4-methyl-5-benzyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-benzylmercapto-4-methyl-5-benzyl-pyrimidin $C_{19}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf 4-Methyl-5-benzyl-2-thio-uracil in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, McFARLAND, *Am.* 42, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 4-Methyl-5-benzyl-uracil.

3. 6-Oxo-4.5-dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-dihydropyrimidin, 4.5-Dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidon-(6) $C_{15}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.5-Dimethyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-4.5-dimethyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidin $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α -Methylacetessigester, salzsaurem 4-Äthoxy-benzamidin und Natronlauge (PINNER, *B.* 23, 2954; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 279). — Prismen (aus Alkohol). F: 216°. Schwer löslich in Alkohol.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2N_2$.

1. 6-Oxo-4.5-dimethyl-2-[α -oxy-benzyl]-dihydropyrimidin, 4.5-Dimethyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-4.5-dimethyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bezw.

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α -Methylacetessigester und salzsaurem Mandelsäure-amidin in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat-Lösung (PINNER, *B.* 23, 2951; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 285). — Pulver. F: 155°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — $AgC_{13}H_{12}O_2N_2$. Amorpher Niederschlag. — Acetat $C_{13}H_{14}O_2N_2 + C_2H_4O_2$. Prismen (aus Eisessig).

2. 6-Oxo-2-[α -oxy-isopropyl]-4-phenyl-dihydropyrimidin, 2-[α -Oxy-isopropyl]-4-phenyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-[α -oxy-isopropyl]-4-phenyl-pyrimidin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{C(C}_2\text{H}_5\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{CO—NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ bezw.

$HC \begin{smallmatrix} \text{C(C}_2\text{H}_5\text{)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzoylessigester, salzsaurem α -Oxy-isobutyramidin und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 2626; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 235). — Prismen (aus Alkohol, Aceton oder Benzol). F: 198°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich.

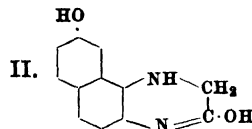
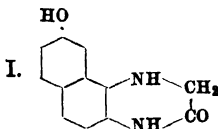
3. 6-Oxo-4-methyl-5-äthyl-2-[4-oxy-phenyl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-5-äthyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidon-(6) $C_{13}H_{14}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \cdot N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH.$

4-Methyl-5-äthyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. 6-Oxy-4-methyl-5-äthyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidin $C_{15}H_{16}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \cdot N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \cdot N \\ \diagdown C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus α -Äthyl-acetessigester, salzsaurem 4-Äthoxy-benzamidin und Natronlauge (PINNER, B. 23, 2955; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 279). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°.

5. 6-Oxo-4-methyl-5-äthyl-2-[α -oxy-benzyl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-5-äthyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidon-(6) bzw. 6-Oxy-4-methyl-5-äthyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidin $C_{14}H_{16}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \cdot N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \cdot N \\ \diagdown C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus α -Äthyl-acetessigester, salzsaurem Mandelsäure-amidin und Natronlauge (PINNER, B. 23, 2951; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 286). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 148—152°.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

1. 5'-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'2':5.6-chinoxalin]¹⁾, 7'-Oxy-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-[naphtho-1'2':2.3-pyrazin]¹⁾ bzw. 2.5'-Dioxy-3.4-dihydro-[benzo-1'2':5.6-chinoxalin]¹⁾, 5.7'-Dioxy-1.6-dihydro-[naphtho-1'2':2.3-pyrazin]¹⁾
 $C_{13}H_{10}O_2N_2$, Formel I bzw. II. B. Bei der Einw. von Acetaldehyd und Ammoniak auf 1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin (Bd. VIII, S. 300), zweckmäßig in Gegenwart von Soda (LANGE, D. R. P. 196563; C. 1908 I, 1589; Frdl. 9, 1107). — Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Säuren und verd. Alkalilaugen.



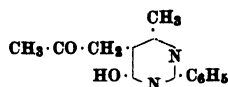
1-Methyl-5'-oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'2':5.6-chinoxalin]
 $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \diagup NH-CH_3 \\ \diagdown N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Bei der Einw. von Acetaldehyd und Methylamin auf 1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin, zweckmäßig in Gegenwart von Soda (LANGE, D. R. P. 196563; C. 1908 I, 1589; Frdl. 9, 1107). — Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Säuren und verd. Alkalilaugen.

2. 2-Oxo-4-methyl-6-[4-oxy-styryl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-6-[4-oxy-styryl]-pyrimidon-(2) bzw. 2-Oxy-4-methyl-6-[4-oxy-styryl]-pyrimidin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown C(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw.

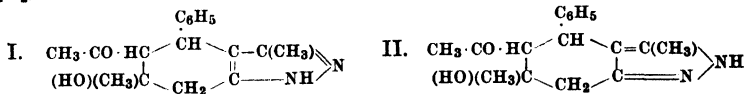
$HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown C(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Kochen von 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2) mit 4-Oxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin (STARK, B. 42, 707). — Dunkelgelbes bis gelbbraunes Krystallpulver (aus viel Methylalkohol). Zersetzt sich bei 278—280°. Fast unlöslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Methanol. Löslich in konz. Mineralsäuren mit blutroter Farbe, aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdünnen rote Salze ab; löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. Die rote, essigsäure Lösung färbt ungebeizte Baumwolle sowie Wolle und Seide gelb.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-5-acetonil-pyrimidin
 $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-2-phenyl-5-acetonil-pyrimidon-(6), Bd. XXIV, S. 405.

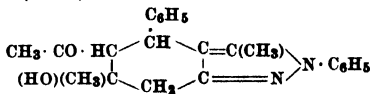


4. 6-Oxy-3,6-dimethyl-4-phenyl-5-acetyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol
 $C_{17}H_{20}O_2N_2$, Formel I bzw. II. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-3-phenyl-2,4-diäthylon-



cyclohexanol-(1)-on-(5) (Bd. VIII, S. 416) mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (RABE, ELZE, A. 323, 111). — Prismen (aus Alkohol). F: 220° (Zers.).

6-Oxy-3,6-dimethyl-2,4-diphenyl-5-acetyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol $C_{23}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-3-phenyl-2,4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, A. 281, 83; RABE, Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177° (K.). Fast unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform.



5. γ -Oxo- α -[3-äthyl-piperidyl-(4)]- γ -[6-oxy-chinolyl-(4)]-propan, β -[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel III.

β -[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton, Dihydro-chinotoxin, Hydrochinotoxin, Hydrochinoin $C_{20}H_{26}O_2N_2$, Formel IV. B. Beim Erhitzen



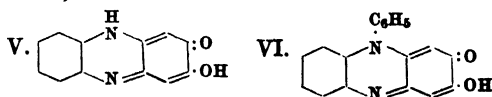
von saurem Hydrochininsulfat (Bd. XXIII, S. 494) auf 140° (HESSE, A. 241, 273). — Gelblicher Firnis, der schon bei mäßiger Wärme flüssig wird. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Leicht löslich in verd. Säuren. $[\alpha]_D^{15}$: -17° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 3). Reagiert stark basisch. Die Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ist intensiv gelb. Mit Chlorwasser und Ammoniak entsteht eine gelblichgrüne Färbung. — Beim Behandeln von Hydrochinotoxin mit Oxalsäure in äther. Lösung scheidet sich das neutrale Oxalat als amorpher, gelbbrauner Niederschlag ab, der sich leicht in Chloroform löst (Unterschied von Chinotoxin). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in verd. Salzsäure.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_8O_2N_2$.

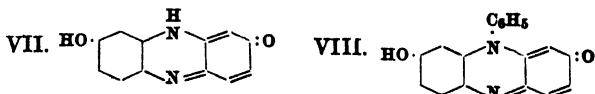
1. 3-Oxy-2-oxo-2,9-dihydro-phenazin, 3-Oxy-phenazon-(2) $C_{12}H_8O_2N_2$, Formel V. Vgl. 2,3-Dioxy-phenazin, Bd. XXIII, S. 499.

9-Phenyl-3-oxy-phenazon-(2) $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel VI. Vgl. Anhydro-[9-phenyl-2,3-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 2-Oxy-aposafranon, Bd. XXIII, S. 499.

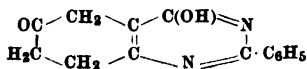


2. 7-Oxy-2-oxo-2,9-dihydro-phenazin, 7-Oxy-phenazon-(2) $C_{12}H_8O_2N_2$, Formel VII.

9-Phenyl-7-oxy-phenazon-(2) $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel VIII. Vgl. Anhydro-[9-phenyl-2,7-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 6-Oxy-aposafranon, Safranin, Bd. XXIII, S. 501.

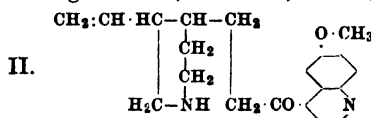
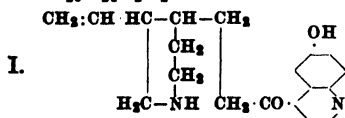


2. 4-Oxy-6-oxo-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 4.6-Dioxo-2-phenyl-3.4.5.6.7.8-hexahydro-chinazolin, Bd. XXIV, S. 407.



3. γ -Oxo- α -[3-vinyl-piperidyl-(4)]- γ -[6-oxy-chinoly-(4)]-propan, $\{\beta$ -[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl]-[6-oxy-chinoly-(4)]-keton $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Formel I.

$\{\beta$ -[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl]-[6-methoxy-chinoly-(4)]-keton, Chinotoxin, Chinicin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. ROHDE, ANTONAZ, B. 40, 2335.



V. In der Chinarinde ¹⁾ (HOWARD, Soc. 24, 61; 25, 101).

B. Beim Erhitzen von Chinin (Bd. XXIII, S. 511) mit Glycerin auf 210° (HESSE, A. 166, 277), von Chininsulfat mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 120—130° (PASTEUR, C. r. 37, 111; J. 1853, 473), von entwässertem saurem Chininsulfat ($C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4$) auf ca. 135° (HE., A. 178, 245; vgl. v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3229) oder bei längerem Kochen von Chinin mit verd. Essigsäure (v. M., Ro., Fu., B. 33, 3228). Beim Erhitzen von Chinidin (Bd. XXIII, S. 506) mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 120—130° (PA., C. r. 37, 112; J. 1853, 474) oder von entwässertem saurem Chinidinsulfat ($C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4$) auf ca. 135° (HE., A. 178, 245).

Chinotoxin wird aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien als gelbliches, wasserhaltiges Öl gefällt (HOWARD, Soc. 24, 63), das beim Stehen im Exsiccator unter Wasserverlust in eine schwach gelbliche, amorphe Masse übergeht; wird beim Erwärmen im Vakuum auf 62° wasserfrei (HESSE, A. 178, 245, 246). F: ca. 60° (HE.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (HE.). $[\alpha]_D^{25}$: +44,1° (Chloroform; c = 2) (HE., A. 178, 260); $[\alpha]_D$: +38,7° (Chloroform) (HOWARD, CHICK, C. 1909 I, 1013). Drehung in alkoh. Lösung: Ho., Soc. 25, 105. Reagiert in alkoh. Lösung alkalisch und zieht Kohlendioxyd an (HE.). Löst sich, frisch gefällt, in Ammoniumsalz-Lösungen (HE.). Löst sich in verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe (HE.).

Chinotoxin färbt sich beim Erhitzen auf 100° rasch rotbraun und wird bei 130—140° zum Teil in eine rote Substanz verwandelt (HESSE, A. 178, 247). Oxydiert man Chinotoxin mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromschwefelsäure, so entstehen Chinsäure und d- β -Cincholoiponsäure (Bd. XXII, S. 128) (SKRAUP, WÜRSTL, M. 10, 225; vgl. SK., M. 24, 299; KOENIGS, A. 347, 161, 183, 198). Bei der Einw. von 2 Mol Nitrobenzol und Natriumäthylat-Lösung wird fast quantitativ Chinsäure abgespalten (ROHDE, ANTONAZ, B. 40, 2332). Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von Chinotoxin mit Natriumnitrit entstehen N-Nitroso-chinotoxin (S. 40) und Nitrosoisonitrosochinotoxin $ON \cdot NC_6H_5 \cdot (CH_2 \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(=N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot (O \cdot CH_2) \cdot N$ (S. 77) (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3231). Die Einw. von 1 Mol Amylnitrit auf 1 Mol Chinotoxin in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat-Lösung unterhalb 10° führt zu Isonitrosochinotoxin $HNC_6H_5 \cdot (CH_2 \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(=N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot (O \cdot CH_2) \cdot N$ (S. 77) (v. M., R., F., B. 33, 3234). Beim Behandeln mit Methyljodid in Äther oder Chloroform erhält man N-Methyl-chinotoxin und dessen Pi-Jodmethylat (v. M., R., F., B. 33, 3232). — Chinotoxin schmeckt bitter (HE.). Zeigt eine schwächere krampferregende und toxische Wirkung als Cinchotoxin (HILDEBRAND, Ar. Pth. 59, 132). — Gibt in alkoh. Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak eine weniger intensive Grünfärbung als Chinin oder Chinidin (HE.). Liefert in schwach salzsaure Lösung mit Chlorkalk einen weißen, amorphen Niederschlag, der sich mit Ammoniak grün färbt (HE.). Nitrothiophen enthaltendes Nitrobenzol sowie eine alkalische Diazobenzolsulfonsäure-Lösung erzeugen eine purpurne Färbung (v. M., R., F., B. 33, 3228).

$C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: unterhalb 100° (HESSE, A. 178, 250). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (aus 97 vol.-%igen Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in Chloroform auch bei Siedehitze (HE.). — Oxalat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 9H_2O$. Prismen (aus Chloroform), Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vakuum $7H_2O$, den Rest bei 100° (HOWARD, Soc. 24, 62, 63; 25, 103). Backt bei 95° zusammen, verliert

¹⁾ Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DIERSCHMEL, THRON, A. 521, 55, 58, 68.

das Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt gegen 149° ¹⁾ (H.E.). Löst sich bei 16° in 257 Tln. Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in einem kalten Gemisch von 1 Vol. 97 vol.-%igem Alkohol + 2 Vol. Chloroform, sehr leicht löslich in Chloroform (H.E.). $[\alpha]_D^{25}$: +19,5° (1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol + 2 Vol. Chloroform; $c = 1$), +18,5° (1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol + 2 Vol. Chloroform; $c = 2$), +9,5 (Wasser; $c = 2$) (H.E.). — Rhodanid $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HSCN + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Kaliumrhodanid-Lösung (H.E.). — Salz der d.-Weinsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_6 + 6H_2O$. Nadeln. Verliert bei 50° $4H_2O$, den Rest des Wassers bei 140° ; F: 100° (Ho., Soc. 25, 103). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorange gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln. Verliert sehr leicht das Krystallwasser (H.E.). Sehr schwer löslich in Wasser und kalter Salzsäure (Ho., Soc. 24, 61).

Chinotoxin - [4-brom-phenylhydrazon] $C_{22}H_{26}ON_4Br = HNC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(N:NH \cdot C_6H_4Br) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$. B. Aus Chinotoxin und p-Brom-phenylhydrazin in verd. Essigsäure bei $60-70^{\circ}$ (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3229). — Gelbe Krystallwarzen. F: 141° .

N-Methyl-chinotoxin, des-Methylehinin²⁾, des-Methylechinidin³⁾, „Methylechinin“, „Methylechinidin“ $C_{31}H_{36}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$. B. Aus Chinin-Chld-jodmethylat (Bd. XXIII, S. 534) durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser (CLAUS, MALLMANN, B. 14, 79) oder durch Kochen mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser, Überführung des entstandenen Hydroxyds mit verd. Schwefelsäure in das Sulfat und Erhitzen des Salzes mit überschüssiger Natronlauge im Rohr auf 140° (LIPPMANN, M. 12, 513). Neben N-Methyl-chinotoxin-Pi-jodmethylat beim Behandeln von Chinotoxin mit Methyljodid in Chloroform oder Äther; man erhält es fast ausschließlich, wenn man das Produkt der Reaktion in Äther mit Wasser ausschüttelt und dann die wäbr. Lösung mit Alkalicarbonat übersättigt (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3232). Beim Kochen von Chinidin-Chld-jodmethylat (Bd. XXIII, S. 509) mit Alkalilauge (CLAUS, A. 269, 234). — Hellgelbes, dickflüssiges Öl von sehr bitterem Geschmack (CL., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in Säuren (CL., M.). — Gibt beim Behandeln mit Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung Isotonitrosomethylchinotoxin $CH_3 \cdot NC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CO \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$ (S. 77) und als Nebenprodukt Chininsäure (ROHDE, SCHWAB, B. 33, 317; Ro., ANTONAZ, B. 40, 2330). Bei der Einw. von 2 Mol Nitrobenzol und Natriumäthylat-Lösung wird quantitativ Chininsäure abgespalten (Ro., A. B. 40, 2331). — $C_{31}H_{36}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Tiefgelbe Krystalle (L.; vgl. CL., M.).

N-Methyl-chinotoxin-phenylhydrazon $C_{29}H_{32}ON_4 = CH_3 \cdot NC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(N:NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$. B. Beim Erwärmen von N-Methyl-chinotoxin mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure auf ca. 70° (v. MILLER, ROHDE, B. 27, 1187). — Krystalle. F: $135-136^{\circ}$.

N-Methyl-chinotoxin-Pi-hydroxymethylat $C_{22}H_{26}O_3N_2 = (HO)(CH_2)_2NC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$. — Jodid $C_{22}H_{26}O_3N_2 \cdot I$. B. Beim Behandeln von Chinotoxin mit überschüssigem Methyljodid in Chloroform oder Äther (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3232). Beim Stehenlassen von N-Methyl-chinotoxin mit Methyljodid in Alkohol (CLAUS, MALLMANN, B. 14, 80). — Farblose Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser oder 96%igem Alkohol), wasserfreie Krystalle (aus Äther oder Chloroform) (v. M., R., F.). F (wasserfrei): 180° (v. M., R., F.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (CL., M.).

N-Äthyl-chinotoxin, des-Äthylechinin²⁾, des-Äthylechinidin³⁾, „Äthylechinin“, „Äthylechinidin“ $C_{23}H_{28}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$. B. Beim Kochen von Chinidin-Chld-jodäthylat mit Alkalilauge (CLAUS, A. 269, 234). — Gelbes Öl.

N-Nitroso-chinotoxin $C_{30}H_{34}O_2N_3 = ON \cdot NC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Chinotoxin in verd. Salzsäure (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3231). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 94° . Unlöslich in Alkali, löslich in warmen Säuren. Gibt die LIEBERMANNSCHE Nitroso-Reaktion.

Isositrosochinotoxin $C_{20}H_{22}O_2N_3 = HNC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CO \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$ s. S. 77.

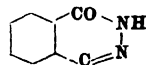
N-Nitroso-chinotoxin-phenylhydrazon $C_{28}H_{30}O_2N_5 = ON \cdot NC_6H_5(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(N:NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)N$. B. Beim Erwärmen von N-Nitroso-chinotoxin mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3231). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140° .

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlusstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1.1.1910] wird von DISSCHERL, THRON, A. 521, 64 für das reine Chinotoxinoxalat F: $166-167^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25}$: +24,0° (1 Vol. Alkohol + 2 Vol. Chloroform; $c = 2$) angegeben.

²⁾ Zur Bezeichnung „des“ vgl. WILLSTÄTTER, A. 317, 268.

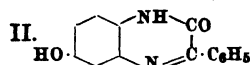
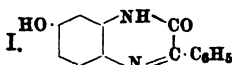
k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-18} O_2 N_2$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14} H_{10} O_2 N_2$.

1. **4 - Oxo-1-[4-oxy-phenyl]-3,4-dihydro-phthalazin, 1-[4-Oxy-phenyl]-phthalazon-(4)** $C_{14} H_{10} O_2 N_2$, s. nebenstehende Formel.

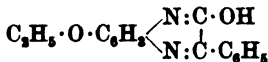


3-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-phthalazon-(4) $C_{20} H_{14} O_2 N_2 = C_6 H_5 \cdot OH$
 $C_6 H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot C_6 H_5 \\ \diagdown \\ \text{C}(C_6 H_5 \cdot OH) : \text{N} \end{array}$. B. Aus 2-Oxy-3,3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin (Bd. XXI, S. 620) oder 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure oder alkoh. Essigsäure (MEYER, M. 20, 354, 356). — Nadeln. F: 272°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser; schwer löslich in Alkalilauge, unlöslich in verd. Säuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt sich am Licht grünlich.

2. **6 (oder 7)-Oxy-3-oxo-2-phenyl-3,4-dihydro-chinoxalin, 6 (oder 7)-Oxy-2-phenyl-chinoxalon-(3)** $C_{14} H_{10} O_2 N_2$, Formel I oder II.

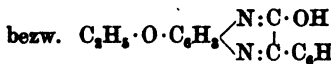


6 (oder 7)-Äthoxy-2-phenyl-chinoxalon-(3) bzw. **3-Oxy-6 (oder 7)-äthoxy-2-phenyl-chinoxalin** $C_{16} H_{14} O_2 N_2 = C_2 H_5 \cdot O \cdot C_6 H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot C_6 H_5 \end{array}$ bzw.



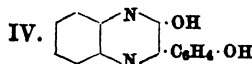
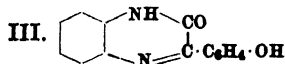
phenetol in Wasser (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, B. 34, 4009). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol in der Kälte, leicht in der Siedehitze.

6 (oder 7)-Äthoxy-2-[3-nitro-phenyl]-chinoxalon-(3) bzw. **3-Oxy-6 (oder 7)-äthoxy-2-[3-nitro-phenyl]-chinoxalin** $C_{16} H_{13} O_4 N_3 = C_2 H_5 \cdot O \cdot C_6 H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot C_6 H_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array}$



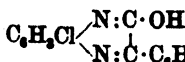
2-Nitro-benzoylameisensäure durch Kondensation mit 3,4-Diamino-phenetol (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, B. 34, 4009). — Gelblich. F: 215—216°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

3. **3-Oxo-2-[2-oxy-phenyl]-3,4-dihydro-chinoxalin, 2-[2-Oxy-phenyl]-chinoxalon-(3)** bzw. **3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalin** $C_{14} H_{10} O_3 N_2$, Formel III bzw. IV. B. Aus 2-oxy-benzoylameisensäurem Natrium und salzsaurem o-Phenylen-



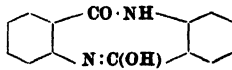
diamin in essigsaurer Lösung (MARCHLEWSKI, SOSNOWSKI, B. 34, 2296). Aus Cumarophenazin $C_8 H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{C} = \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{N} \end{array} \cdot C_6 H_4$ (Syst. No. 4497) durch Einw. von siedenden Alkalilaugen (M., S., B. 34, 1110). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 296° (unkorr.; bei schnellem Erhitzen). Ziemlich schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform in der Kälte, ziemlich leicht in siedendem Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrotbraun.

6 (oder 7)-Chlor-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalon-(3) bzw. **6 (oder 7)-Chlor-3-oxy-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalin** $C_{14} H_9 O_3 N_2 \text{Cl} = C_6 H_5 \text{Cl} \cdot \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot C_6 H_4 \cdot \text{OH} \end{array}$ bzw.



1 Mol salzsaurem 4-Chlor-1,2-diamino-benzol in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, B. 35, 4334). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 286—287°. Leicht löslich in Alkalien und in konz. Säuren.

4. **Lactam der N-[α -Oxy-2-amino-benzal]-anthranil-säure, Monolactin des Dianthranilids** $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Dianthranilid, Bd. XXIV, S. 408.



Lactam der N-[α -Acetoxy-2-amino-benzal]-anthranilsäure, O-Acetyl-dianthranilid $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N:C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4$. B. Aus N,N'-Dibenzolsulfonyl-dianthranilid, N,N'-Di-p-toluolsulfonyl-dianthranilid oder N,N'-Di- β -naphthalinsulfonyl-dianthranilid bei langem Stehenlassen mit Acetanhydrid und Schwefelsäuremonohydrat (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 152). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). Zersetzt sich oberhalb 280°. Sehr schwer löslich in verd. Natronlauge, leicht in wäßrig-alkoholischer Natronlauge. — Liefert beim Kochen in 1n-Natronlauge Dianthranilid (Bd. XXIV, S. 408). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin oder mit Acetylchlorid in Chinolin entsteht eine gegen 200° schmelzende Verbindung (N-Acetyl-dianthranilid?).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

1. **2-Oxy-5 (bezw. 4)-oxo-4.4 (bezw. 5.5)-diphenyl- Δ^1 -imidazolin, 2-Oxy-4.4 (bezw. 5.5)-diphenyl-imidazolon-(5 bzw. 4) (5.5-Diphenyl-hydantoin)** $C_{16}H_{12}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2C-N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C \cdot \text{OH}$ bzw. $\begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2C \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}-N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2.5-Di-oxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 410.

2-Methylmercapto-4.4 (bezw. 5.5)-diphenyl-imidazolon-(5 bzw. 4) $C_{16}H_{14}ON_2S = \begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2C-N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2C \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}-N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 5.5-Diphenyl-2-thiohydantoin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (BILTZ, B. 42, 1796). — Prismen (aus Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Essigester, kaum löslich in Benzol; unlöslich in wäßr. Natronlauge. Gibt mit verd. Salpetersäure 5.5-Diphenyl-hydantoin.

1-Methyl-2-methylmercapto-4.4-diphenyl-imidazolon-(5) $C_{17}H_{16}ON_2S = \begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2C-N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 3-Methyl-5.5-diphenyl-2-thiohydantoin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (BILTZ, B. 42, 1798). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 168°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Essigester, leicht in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser und Natronlauge. — Gibt mit verd. Salpetersäure 3-Methyl-5.5-diphenyl-hydantoin.

2. **5-Oxy-2-oxo-4.5-diphenyl- Δ^1 -imidazolin, 5-Oxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2)** $C_{15}H_{12}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} (\text{HO})(C_6H_5)C \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \cdot C=N \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}$.

5-Methoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3 \cdot \text{O})(C_6H_5)C \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \cdot C=N \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}$. B.

Beim Erhitzen der „syn-Form“ des methylalkoholhaltigen oder methylalkoholfreien 4.5-Dimethoxy-4.5-diphenyl-imidazolidons-(2) auf 115–120° (BILTZ, A. 368, 196, 197, 199). — Benzolhaltige(?) Krystalle (aus Benzol). F: 179–180°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert bei Einw. von Alkohol und wenig verd. Salpetersäure die alkoholhaltige „anti-Form“ des 4.5-Diäthoxy-4.5-diphenyl-imidazolidons-(2).

5-Äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} (C_2H_5 \cdot \text{O})(C_6H_5)C \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \cdot C=N \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}$. B.

Aus 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton bei –5° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BILTZ, A. 368, 175). Entsteht beim Erhitzen der verschiedenen Formen des 4.5-Diäthoxy-4.5-diphenyl-imidazolidons-(2), am besten beim Erhitzen der alkoholhaltigen „syn-Form“ bis auf 190° (B., A. 368, 179, 183, 190). — Krystalle (aus Benzol oder aus Chloroform + Ligroin), Würfel (aus Alkohol). F: 190° (korr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in siedendem Eisessig entsteht N,N'-Dibenzoylharnstoff. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in der Siedehitze oder mit Natriumamalgam und verd. Alkohol 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Chloroform-Lösung unter Eiskühlung 4.5-Dichlor-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2)(?), das nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Liefert beim Aufkochen

mit konz. Salzsäure Benzil und Diphenylacetylendiurein $\text{OC} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$ (Syst. No. 4144). Geht mit Alkohol in Gegenwart geringer Mengen Säuren in die alkoholhaltige „anti-Form“ des 4.5-Diäthoxy-4.5-diphenyl-imidazolidons-(2) über; mit Methanol in Gegenwart von wenig verd. Salpetersäure entsteht die entsprechende methylalkoholhaltige Form des 4.5-Dimethoxy-4.5-diphenyl-imidazolidons-(2).

1-Methyl-5-methoxy-4.5-diphenyl-imidasolon-(2) $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 =$
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} \\ \text{CO} \end{array}$ B. Aus beiden Formen des 1-Methyl-4.5-dimethoxy-4.5-diphenyl-imidazolidons-(2) (S. 73, 74) beim Erhitzen bis zum Schmelzen (BILTZ, A. 368, 203). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 152°. Schwer löslich in Äther, kaum löslich in Ligroin, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Gibt in Methylalkohol mit wenig Salpetersäure die „anti-Form“ des 1-Methyl-4.5-dimethoxy-4.5-diphenyl-imidazolidons-(2).

1-Methyl-5-äthoxy-4.5-diphenyl-imidasolon-(2) $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 =$
 $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} \\ \text{CO} \end{array}$ B. Aus 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) beim Behandeln mit Brom in Alkohol (BILTZ, A. 368, 205). Beim Einengen einer alkoh. Lösung von 1-Methyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) in Gegenwart von wenig verd. Salpetersäure (B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin.

1-Äthyl-5-äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 =$
 $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} \\ \text{CO} \end{array}$ B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 1-Äthyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) (S. 74) in Gegenwart geringer Mengen konz. Salzsäure (BILTZ, A. 368, 233). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104°. Löslich in siedendem Ligroin, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Regeneriert beim Eindunsten der methylalkoholischen Lösung in Gegenwart geringer Mengen konz. Salzsäure 1-Äthyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2).

1-Acetyl-5-methoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 =$
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} \\ \text{CO} \end{array}$ B. Aus 5-Methoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, A. 368, 200). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 180°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

1-Acetyl-5-äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2 =$
 $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} \\ \text{CO} \end{array}$ B. Aus 5-Äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, A. 368, 191). — Krystalle (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 172–173°.

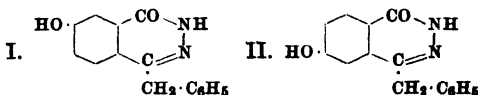
3. 5-Oxo-3-methyl-4-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-Δ¹-pyrazolin, 3-Methyl-4-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-pyrazolon-(5) $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 =$
 $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-pyrazolon-(5) $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 =$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

a) Präparat vom Schmelzpunkt 219–220°. B. Aus gleichen Tln. 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in siedendem Eisessig (MUNDICI, G. 39 II, 129). Aus dem bei 135° schmelzenden Präparat (S. 44) beim Umkrystallisieren aus Essigsäure oder beim Impfen der alkoh. Lösung (M., G. 39 II, 130). Aus 4.4'-[2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4172) beim Kochen mit Alkohol, neben der bei 135° schmelzenden Form (S. 44) (M., G. 39 II, 131). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol). F: 219–220°. Schwer löslich in kaltem Benzol und in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther; löslich in heißen Alkaliläugen, löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert bei der Einw. von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Alkohol bei Zimmertemperatur 4.4'-[2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)].

b) Präparat vom Schmelzpunkt 135° . B. Aus dem Präparat vom Schmelzpunkt $219-220^\circ$ (S. 43) durch Kochen in Alkohol und nachfolgendes Einengen (MUNDICI, G. 39 II, 130). — Gelbrote Prismen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 135° . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und warmem Petroläther, sehr leicht in Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe, unlöslich in Alkalilauge.

4. **6 (oder 7)-Oxy-4-oxo-1-benzyl-3,4-dihydro-phthalazin, 6 (oder 7)-Oxy-1-benzyl-phthalazon-(4)** $C_{15}H_{13}O_2N_2$, Formel I oder II.



3-Phenyl-6 (oder 7)-äthoxy-1-benzyl-phthalazon-(4) $C_{23}H_{20}O_2N_2$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_2 \cdot C_6H_5) \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus 4(oder 5)-Äthoxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) in Alkohol bei der Einw. von Phenylhydrazin in Gegenwart geringer Mengen Essigsäure auf dem Wasserbad (ONNERTZ, B. 34, 3739). — Bläßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: $126-127^\circ$.

5. **3-Oxo-2-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-3,4-dihydro-chinoxalin, 2-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-chinoxalin-(3)** bzw. **3-Oxy-2-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-chinoxalin** $C_{15}H_{13}O_2N_2$, Formel III bzw. IV. B. Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoylameisensäure



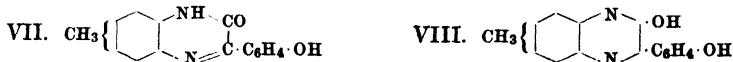
und o-Phenylendiamin beim Aufkochen mit Eisessig (FRIES, FINCK, B. 41, 4282). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° . Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Benzin und Benzol; löslich in Alkalilauge. Konz. Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe.

6. **3-Oxo-2-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-3,4-dihydro-chinoxalin, 2-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-chinoxalin-(3)** bzw. **3-Oxy-2-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-chinoxalin** $C_{15}H_{13}O_2N_2$, Formel V bzw. VI. B. Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure



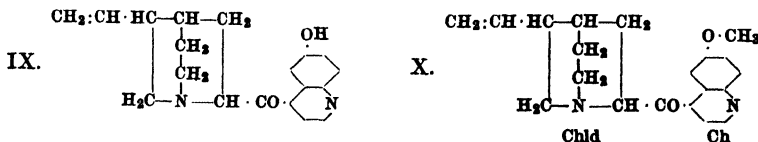
und o-Phenylendiamin analog der vorangehenden Verbindung (FRIES, FINCK, B. 41, 4284). Aus 2,3-Dioxo-6-methyl-cumaran durch Einw. von o-Phenylendiamin (FRIES, B. 42, 236). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° .

7. **3-Oxo-6 (oder 7)-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-3,4-dihydro-chinoxalin, 6 (oder 7)-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalin-(3)** bzw. **3-Oxy-6 (oder 7)-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalin** $C_{15}H_{13}O_2N_2$, Formel VII bzw. VIII. B. Aus



Methylcumarophenazin $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 4497) beim Kochen mit Alkalilauge (MARCHELEWSKI, SOSNOWSKI, B. 34, 1112). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 261° . — Wird durch Einw. von heißer konzentrierter Schwefelsäure in eine leicht lösliche, nicht näher untersuchte Sulfonsäure übergeführt.

3. **[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinoly-(4)]-keton** $C_{13}H_{20}O_2N_2$, Formel IX.



[5-Vinyl-chinuclidyl-(3)]-[6-methoxy-chinoly-(4)]-keton, Chininon $C_{20}H_{22}O_2N_2$, Formel X. B. Durch Oxydation von Chinin (Bd. XXIII, S. 511) oder Chinidin (Bd. XXIII, S. 506) mit Chromschwefelsäure bei $35-40^\circ$ (RABE, KULIGA, A. 364, 346, 349). — Fast farb-

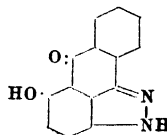
lose Nadeln oder Blättchen (aus Äther). Färbt sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure gelblich (R., K., A. 364, 347). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 101°, rasch erhitzt, bei 108° (R., K., A. 364, 347). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin; 1 Tl. löst sich in ca. 3200 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur (R., K., A. 364, 346). Die Lösungen sind gelb (R., K.). Zeigt Mutarotation; Endwert für das aus Chinin erhaltene Präparat: $[\alpha]_D^{20}$: +73,8° (absol. Alkohol; c = 2,1), für das aus Chinidin erhaltene: $[\alpha]_D^{20}$: +75,7° (absol. Alkohol; c = 2) (R., K., A. 364, 347, 349). Bläut Lackmus; 1 Tl. löst sich in ca. 1700 Tln. 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (R., K., A. 364, 347). Die Lösung in Natronlauge ist goldgelb, ebenso die Lösungen in Mineralsäuren (R., K., A. 364, 347). — Gibt bei der Einw. von Hydroxylamin in stark alkal. Lösung Chininon-oxim (s. u.) (R., K.). Liefert bei der Spaltung mit Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung 6-Oximino-3-vinyl-chinuclidin (Bd. XXI, S. 278) und Chininsäure (R., K., A. 365, 361). — $C_{20}H_{22}O_2N_2$ + HCl. Bläßgelber, sehr hygroskopischer krystallinischer Niederschlag; die Farbe vertieft sich beim Aufbewahren (R., K., A. 364, 347). F: 210—212°; zeigt Mutarotation; Endwert für das Hydrochlorid des aus Chinin erhaltenen Chininons: $[\alpha]_D^{20}$: +58,7° (absol. Alkohol; c = 2), des aus Chinidin erhaltenen Chininons: $[\alpha]_D^{20}$: +58,5° (absol. Alkohol; c = 2) (R., K., A. 364, 347, 349). — Sulfat. Amorphe Masse (aus Wasser). F: 106—108° (R., K., A. 364, 348). — Pikrat $C_{20}H_{22}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 232—233° (R., K., A. 364, 348). — Pikrolonat $C_{20}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_6O_5N_4$. Gelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198° (R., K., A. 364, 348).

Chininon-oxim $C_{20}H_{23}O_2N_3 = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot C(N:OH) \cdot C_6H_5(O:CH_2)N$. B. Aus Chininon und Hydroxylamin in stark alkal. Lösung (RABE, KULIGA, A. 364, 348). — Glasartig. Schmilzt unscharf bei 113°.

Chininon - Chld - hydroxymethylat $C_{21}H_{26}O_2N_3 = (HO)(CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5(O:CH_2)N$. — Jodid $C_{21}H_{26}O_2N_3 \cdot I$. B. Aus Chininon und Methyljodid in Methanol (RABE, KULIGA, A. 364, 348). Federförmige Krystalle (aus Methanol). Schmilzt nach vorhergehender Bräunung bei 213—214°.

1) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-20} O_2 N_2$.

1. 5-Oxy-3.4 (CO)-benzoylen-indazol $C_{14}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Hydrazino-1-oxy-anthrachinon beim Erhitzen mit Anilin und Anilin-hydrochlorid auf 170—180° (BAYER & Co., D. R. P. 171293; C. 1908 II, 386; *Frdl.* 8, 304). — Gelbe, anilinhaltige Säulen, die beim Waschen mit Alkohol, Benzol oder Ligroin Anilin abgeben. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Natronlauge mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz.



2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

1. 6-Oxo-4-phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-dihydropyrimidin, 4-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidon-(6) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \cdot N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

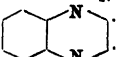
4-Phenyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-phenyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidin** $C_{18}H_{16}O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \cdot N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \cdot N \\ \diagdown C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus Benzoylessigester und salzsaurem 4-Äthoxy-benzamidin bei mehrtägigem Aufbewahren in Natronlauge (PINNER, B. 23, 2955). — Nadeln (aus Alkohol). F: 274°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

2. 5 (bzw. 4) - Oxo - 2 - phenyl - 4 (bzw. 5) - [4-oxy-benzal]-Δ¹-imidazolin, 2-Phenyl-4 (bzw. 5) - [4-oxy-benzal]-imidazolon-(5 bzw. 4) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown OC-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown OC-N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$.

2-Phenyl-4 (bzw. 5) - anisal - imidazolon - (5 bzw. 4) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown OC-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown OC-N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$. B. Aus dem

Amid der Anisalhippursäure (Bd. X, S. 956) beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, A. 337, 298). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 283°. Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

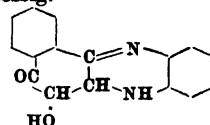
3. **3-[2-Oxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalin** $C_{16}H_{12}O_2N_2$,  $\cdot C_6H_4 \cdot OH$
s. nebenstehende Formel.

3-[2-Methoxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalin $C_{17}H_{14}O_2N_2$,  $\cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
s. nebenstehende Formel. B. Aus α, β, γ -Trioxo- α -[2-methoxy-phenyl]-butan bei der Einw. von salzsaurem o-Phenylendiamin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (SACHS, HEROLD, B. 40, 2721). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (Zers.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

Phenylhydrazon $C_{23}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot \begin{matrix} N:C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ N:C \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \end{matrix}$ B. Aus α, β -Dioxo- γ -phenylhydrazono- α -[2-methoxy-phenyl]-butan beim Kochen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (SACHS, HEROLD, B. 40, 2722). Aus 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalin durch Einw. von Phenylhydrazin (S., H.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Semicarbazon $C_{18}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot \begin{matrix} N:C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ N:C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3 \end{matrix}$ B. Aus dem γ -Semicarbazon des α, β, γ -Trioxo- α -[2-methoxy-phenyl]-butans durch Einw. von o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung (SACHS, HEROLD, B. 40, 2722). — Krystalle (aus Methanol + Eisessig). F: 247—248° (Zers.). Sehr schwer löslich außer in Eisessig.

4. **4-Oxy-3-oxo-3.4.10.12-tetrahydro-1.2-benzophenazin** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3.4-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-benzophenazin, Bd. XXIII, S. 538.



3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2N_2$.

1. **6-Oxo-4-phenyl-2-[α -oxy-benzyl]-dihydropyrimidin, 4-Phenyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidon-(6)** bzw. **6-Oxy-4-phenyl-2-[α -oxy-benzyl]-pyrimidin** $C_{17}H_{14}O_2N_2 = HC \cdot \begin{matrix} C(C_6H_5) \cdot N \\ CO \cdot NH \end{matrix} > C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bzw.

$HC \cdot \begin{matrix} C(C_6H_5) \cdot N \\ C(OH) = N \end{matrix} > C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus inakt. Mandelsäureamidin bei der Einw. von Benzoylessigester in Natronlauge (PINNER, B. 23, 2951). — Nadeln. F: 218°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, kaum in Wasser; löslich in Säuren und Alkalien.

2. **3-Oxy-3'-oxo-3-methyl-diindolinylden-(2.2')** $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C:C \cdot \begin{matrix} C(CH_3)(OH) \\ NH \end{matrix} > C_6H_4$. B. Beim Eintragen von fein gepulvertem Indigo in äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1569). — Grünlich-braun. F: 209° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und Äther mit rotbrauner Farbe, unlöslich in Wasser und Ligroin.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O_2N_2$.

1. **6-Oxo-4-methyl-2-[4-oxy-phenyl]-5-benzyl-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-5-benzyl-pyrimidon-(6)** $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot \begin{matrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \cdot NH \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-5-benzyl-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-5-benzyl-pyrimidin** $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot \begin{matrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \cdot NH \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot \begin{matrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH) = N \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus α -Benzyl-acetessigester durch Einw. von salzsaurem 4-Äthoxy-benzamidin in Natronlauge (PINNER, B. 23, 2955). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

2. **3-Oxy-3'-oxo-3-äthyl-diindolinylden-(2.2')** $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C:C \cdot \begin{matrix} C(C_2H_5)(OH) \\ NH \end{matrix} > C_6H_4$. B. Beim Eintragen von fein gepulvertem Indigo in äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1569). — Orangebraune Nadeln. F: 245° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Pyridin eine Verbin.

dung $C_{16}H_{10}O_4N_2$ (hellgelbe Flocken; F: 111° ; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser). Liefert beim Behandeln mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge eine dunkelgrüne Verbindung $C_{22}H_{14}O_2N_2$ (F: $95,5^\circ$).

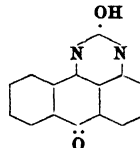
5. 3-Oxy-3'-oxo-3-propyl-diindolinylden-(2,2') $C_{15}H_{13}O_2N_2 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1570). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 222° .

6. 3-Oxy-3'-oxo-3-isobutyl-diindolinylden-(2,2') $C_{20}H_{20}O_2N_2 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} \text{C}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2](\text{OH}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1570). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 220° .

7. 3-Oxy-3'-oxo-3-isoamyl-diindolinylden-(2,2') $C_{31}H_{22}O_2N_2 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Neben geringeren Mengen der Verbindung $C_{31}H_{22}O_2N_2$ oder $C_{31}H_{24}O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 424) beim Eintragen von fein gepulvertem Indigo in äther. Isoamylmagnesiumbromid-Lösung (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1571). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 211° .

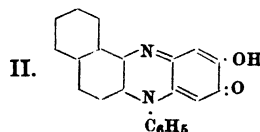
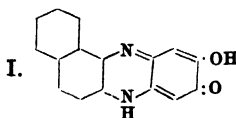
m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-22} O_2 N_2$.

1. 2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinazolin $C_{15}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.5(CO)-Benzoylen-chinazolon-(2), Bd. XXIV, S. 416.

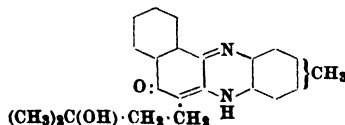


2. 7-Oxy-6-oxo-6.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin, 7-Oxy-1.2-benzo-phenazon-(6) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Formel I. Vgl. 6.7-Dioxy-1.2-benzo-phenazin, Bd. XXIII, S. 542.

10-Phenyl-7-oxy-1.2-benzo-phenazon-(6) $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel II. Vgl. Anhydro-[10-phenyl-6.7-dioxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 2-Oxy-isorosindon, Bd. XXIII, S. 542. Dort s. a. weitere Oxy-rosindone und Oxy-isorosindone.



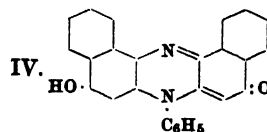
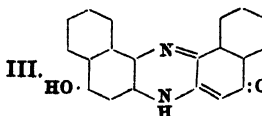
3. 6(oder 7)-Methyl-4-[γ-oxy-isoamyl]-1.2-benzo-phenazon-(3) $C_{22}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-6(oder 7)-methyl-4-[γ-oxy-isoamyl]-1.2-benzo-phenazin, Bd. XXIII, S. 544.



n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-28} O_2 N_2$.

1. 6-Oxy-3-oxo-3.10-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-phenazin, 6-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) $C_{30}H_{12}O_2N_2$, Formel III. Vgl. 3.6-Dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin, Bd. XXIII, S. 547.

10-Phenyl-6-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) $C_{36}H_{16}O_2N_2$, Formel IV. Vgl. Anhydro-[10-phenyl-3.6-dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd], Oxynaphthindon, Bd. XXIII, S. 547.



2. 3-Oxy-3'-oxo-3-phenyl-diindolinylden-(2.2') $C_{22}H_{16}O_2N_2 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5)(OH) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Beim Eintragen von fein gepulvertem Indigo in äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung, neben geringeren Mengen der Verbindung $C_{22}H_{16}O_3N_2$ oder $C_{22}H_{18}O_3N_2$ (Bd. XXIV, S. 424) (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1572). — Rote Krystalle (aus Aceton). F: 231° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Isoamylalkohol. — Liefert mit Permanganat in Pyridin eine gelbe Verbindung $C_{22}H_{18}O_4N_2$, die nach dem Umlösen aus wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei 198° schmilzt. Geht bei langem Kochen mit alkoh. Kalilauge in die Verbindung $C_{22}H_{16}O_3N_2$ oder $C_{22}H_{18}O_3N_2$ (Bd. XXIV, S. 424) über. Gibt beim Behandeln mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge eine Verbindung $C_{28}H_{24}O_2N_2$ (gelb, amorph; F: 104°; schwer löslich in Alkohol). — $2C_{22}H_{16}O_2N_2 + H_2SO_4$. Dunkelgrün.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_2N_2$.

1. 3-Oxy-3'-oxo-3-benzyl-diindolinylden-(2.2') $C_{23}H_{18}O_2N_2 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} \text{C}(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Beim Eintragen von fein gepulvertem Indigo in äther. Benzylmagnesiumbromid-Lösung (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1575). — Krystalle (aus Aceton). F: 182°. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in anderen Lösungsmitteln.

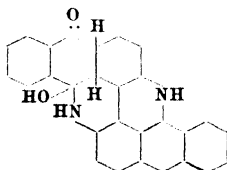
2. 3-Oxy-3'-oxo-3-p-tolyl-diindolinylden-(2.2') $C_{23}H_{18}O_2N_2 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Neben geringen Mengen einer bei 223° bis 230° unter Zersetzung schmelzenden Säure beim Eintragen von fein gepulvertem Indigo in äther. p-Tolylmagnesiumbromid-Lösung (SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1575). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 239° (Zers.). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Methanol, löslich in der Wärme in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform.

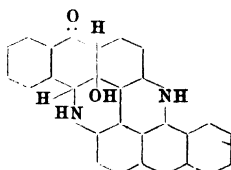
o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_2N_2$.

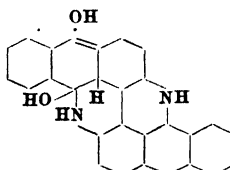
1. 9(oder 11)-Oxy-10-oxo-2.9'; 9.2'-diimino-9.10.11.12-tetrahydro-dianthryl-(1.1') bzw. 9.10(oder 10.11)-Dioxy-2.9'; 9.2'-diimino-9.11-dihydro-dianthryl-(1.1') $C_{28}H_{18}O_2N_2$, Formel I oder II bzw. III oder IV, Flavanthrinol-hydrat. B. Aus Flavanthren (Bd. XXIV, S. 446) oder α -Hexahydroflavanthrenhydrat (S. 81) beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre bei



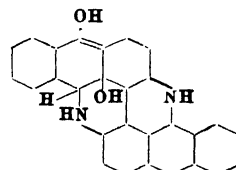
I.



II.



III.

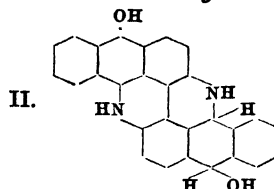
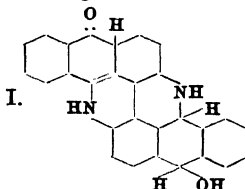


IV.

100° (SCHOLL, NEOVIUS, B. 41, 2538, 2539). — Schwarzblaue, metallisch glänzende Masse. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol mit carminroter Farbe und fleischroter Fluoreszenz, in Eisessig mit hellvioletter Farbe und olivgrüner Fluoreszenz; unlöslich in heißer wäßriger, leicht löslich in heißer alkoholischer Natronlauge mit carminroter Farbe und blutroter Fluoreszenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und rotbrauner Fluoreszenz, in Salpetersäure (D: 1,4) mit orangeroter Farbe und brauner Fluoreszenz. Bildet mit konz. Salzsäure ein grünes Salz, das durch Wasser hydrolysiert wird. — Flavanthrinolhydrat färbt aus wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Alkalilauge ungebeizte Baumwolle violettrot. Liefert beim Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 160° Flavanthrinol (Bd. XXIV, S. 238), beim Erhitzen an der Luft entsteht Flavanthren. Wird in alkoholisch-alkalischer Lösung bei Einw. von Kaliumferriocyanid zu Flavanthren oxydiert.

2. 10 - Oxy - 10' - oxo - 2.9'; 9.2' - diimino - 9.10.10'.12' - tetrahydro - dianthryl - (1.1') bzw. 10.10' - Dioxy - 2.9'; 9.2' - diimino - 9.10 - dihydro - dianthryl - (1.1') $C_{28}H_{18}O_2N_2$, Formel I bzw. II, α - Hexahydroflavanthren. B. Aus α - Hexahydroflavanthrenhydrat (S. 81) in Kohlendioxyd-Atmosphäre beim Erhitzen auf 160° (SCHOLL, NEOVIUS, B. 41, 2537). — Löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe. Liefert beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf 300° Flavanthrinol (Bd. XXIV, S. 238). Liefert bei der Oxydation Flavanthren.

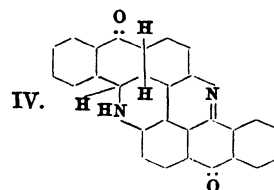
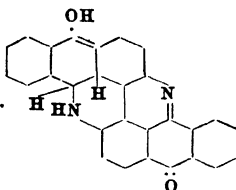
α - Hexahydroflavanthrenhydrat $C_{28}H_{20}O_3N_2$, s. S. 81.



p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2N_2$.

β - Tetrahydroflavanthren $C_{28}H_{18}O_2N_2$, Formel III bzw. IV, s. Bd. XXIV, S. 444.

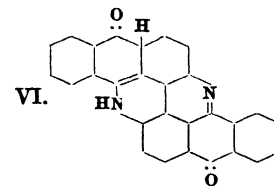
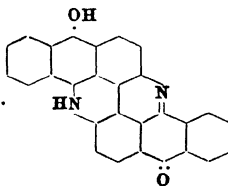
O.N - Dibenzoyl - β - tetra - hydroflavanthren $C_{48}H_{24}O_4N_2 = C_{28}H_{14}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus β - Tetrahydroflavanthren beider Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (SCHOLL, B. 41, 2325). — Citronengelbe Prismen, die sich am Licht bräunen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Anilin und in Nitrobenzol, in letzterem mit grüner Fluorescenz. — Die Lösung in Nitrobenzol oxydiert sich bei längerem Erhitzen unter Rotfärbung.



q) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2N_2$.

Dihydroflavanthren $C_{28}H_{14}O_2N_2$, Formel V bzw. VI, s. Bd. XXIV, S. 446.

O-Benzoyl-dihydroflavanthren $C_{38}H_{18}O_3N_2 = C_{28}H_{10}O_2N_2(CO \cdot C_6H_5)$. B. V. Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf eine aus Flavanthren und alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung erhaltene Küpe im Wasserstoffstrom bei 30° (SCHOLL, B. 41, 2320). — Rotbraunes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Färbt sich bei etwa 205° dunkel und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol oder Toluol mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, unlöslich in wäßriger und alkoholischer Kalilauge. — Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift.



2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3N_2$.

1. 4.5-Dioxy-2-oxo-imidazolidin, 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2) $C_3H_5O_3N_2 = HO \cdot HC \cdot NH \rangle CO$. Zur Konstitution vgl. a. PAULY, SAUTER, B. 63 [1930], 2063. — B.

Aus Dinitroglykoluril $OC \langle NH \cdot CH \cdot N(NO_2) \rangle CO$ (Syst. No. 4132) beim Kochen mit Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 247). — Prismen. F: 147° (Zers.) (FR., KL.). Entwickelt bei Behandlung mit absol. Salpetersäure kein Gas (FR., KL.).

2. 4.6-Dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin $C_6H_{12}O_3N_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3)(OH) \cdot NH \\ \diagdown C(CH_3)(OH) \cdot NH \end{array} CO.$

5.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin $C_6H_{10}O_3N_2Br_2 =$
 $Br_2C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3)(OH) \cdot NH \\ \diagdown C(CH_3)(OH) \cdot NH \end{array} CO.$ Zur Konstitution vgl. STARK, *A.* **381** [1911], 159. — *B.* Aus 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2) (Bd. XXIV, S. 93), seinem Hydrochlorid oder Hydrobromid in wäßr. Lösung durch Einw. von Bromwasser (EVANS, *J. pr.* [2] **48**, 494, 499; *Str.*, *B.* **42**, 712; vgl. dazu *Str.*, *A.* **381**, 176). — Nadeln. Schwärzt sich bei raschem Erhitzen bei 143–145°, ohne zu schmelzen (E.). Unlöslich in Wasser (E.).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$.

1. 5-Oxy-2.4-dioxo-imidazolidin, 5-Oxy-hydantoin $C_3H_4O_3N_2 =$
 $HO \cdot HC \begin{array}{c} \diagup OC \cdot NH \\ \diagdown \cdot NH \end{array} CO.$ Mit dieser Formel wurden beschrieben: Allantursäure (s. bei Allantoin, Syst. No. 3774), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] als $HO_2C \cdot CH : N \cdot CO \cdot NH_2$ erkannt wurde, und eine Verbindung $C_3H_4O_3N_2$ aus Oxonsäure, erkannt als Allantoxaidin (Bd. XXIV, S. 451).

1.3-Dimethyl-5-oxy-2.4-dioxo-imidasolidin, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin
 $C_5H_8O_3N_2 = HO \cdot HC \begin{array}{c} \diagup OC \cdot N(CH_3) \\ \diagdown \cdot N(CH_3) \end{array} CO.$ *B.* Bei der Reduktion von Dimethylparabansäure (Cholestrophan) mit Zink und verd. Schwefelsäure (ANDREASCH, *M.* **3**, 436). — Nadeln. Schmilzt unterhalb 100°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral und wird durch Metallsalze nicht gefällt. — Wird von Oxydationsmitteln in Cholestrophan zurückverwandelt. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Methylamin, Glykolsäure und Oxalsäure.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

1. 5-Oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-hydrouracil $C_4H_4O_3N_2 =$
 $HO \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 \cdot NH \end{array} CO.$ *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von 5-Brom-hydrouracil mit feuchtem Bleioxyd (E. FISCHER, ROEDER, *B.* **34**, 3760). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 228° (korr.) unter Zersetzung.

5-Rhodan-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 5-Rhodan-hydrouracil $C_4H_2O_3N_2S =$
 $NC \cdot S \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 \cdot NH \end{array} CO.$ *B.* Beim Kochen der absolut-alkoholischen Lösung von 5-Brom-hydrouracil mit Kaliumrhodanid (GABRIEL, *B.* **38**, 637). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 202° bis 203° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol und heißem Wasser; löslich in Alkalilauge. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170° entsteht Isocystein (Bd. IV, S. 505).

5 (oder 6) - Brom - 5 - rhodan - 2.4 - dioxo - hexahydropyrimidin, 5 (oder 4) - Brom - 5 - rhodan - hydrouracil $C_4H_2O_3N_2BrS = NC \cdot S \cdot BrC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 \cdot NH \end{array} CO$ oder
 $NC \cdot S \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CHBr \cdot NH \end{array} CO.$ *B.* Beim Erhitzen von 5-Rhodan-hydrouracil und Bromwasser im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **38**, 1690). — Vierkantige Säulen (aus Wasser). F: 182° (Rötung und Aufschäumen). Leicht löslich in Ammoniak.

2. 6-Oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 4-Oxy-hydrouracil $C_4H_4O_3N_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH(OH) \cdot NH \end{array} CO.$

5.5-Dichlor-6-oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 5.5-Dichlor-4-oxy-hydrouracil $C_4H_2O_3N_2Cl_2 = Cl_2C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH(OH) \cdot NH \end{array} CO.$ *B.* Aus Uracil beim Auflösen in starkem Chlorwasser (JOHNSON, *Am.* **40**, 26) oder bei Behandlung mit Kaliumchlorat und verd. Salzsäure (J.). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 212–215° (Aufbrausen). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Barytwasser entsteht ein purpurfarbener Niederschlag. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Chlor-uracil.

5-Chlor-5-brom-6-oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 5-Chlor-5-brom-4-oxy-hydrouracil $C_4H_4O_2N_2ClBr = ClBrC \begin{smallmatrix} CO-NH \\ CH(OH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Aus 5-Chlor-uracil bei Einw. von überschüssigem Bromwasser (JOHNSON, *Am.* 40, 28). Aus 5-Brom-uracil bei Einw. von überschüssigem Chlorwasser (J.). — Prismen mit 1 H_2O (aus Bromwasser). Zersetzt sich bei 195–200° unter Aufbrausen. Verliert beim Stehen über Schwefelsäure sein Kristallwasser. — Gibt beim Kochen mit Alkohol 5-Chlor-uracil.

5.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 5.5-Dibrom-4-oxy-hydrouracil $C_4H_4O_2N_2Br_2 = Br_2C \begin{smallmatrix} CO-NH \\ CH(OH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Bei der Einw. von Brom auf Uracil oder Cytosin in Wasser (WHEELER, JOHNSON, *J. biol. Chem.* 3, 187). Aus 5-Jod-uracil und überschüssigem Bromwasser (J., *Am.* 40, 29). — Farblose Prismen (aus Wasser). F: 205° bis 206° (Aufbrausen) (WH., J.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther (WH., J.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral, wird beim Kochen sauer und scheidet bei längerem Kochen 5-Brom-uracil aus (WH., J.).

1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-6-oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-4-oxy-hydrouracil $C_6H_8O_2N_2Br_2 = Br_2C \begin{smallmatrix} CO-N(CH_3) \\ CH(OH) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. Prismen (aus Bromwasser). F: 135–136° (JOHNSON, CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 61). — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1.3-Dimethyl-5-brom-uracil.

5-Chlor-5-nitro-6-oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 5-Chlor-5-nitro-4-oxy-hydrouracil $C_4H_4O_2N_2Cl = (O_2N)ClC \begin{smallmatrix} CO-NH \\ CH(OH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Aus 5-Chlor-uracil beim Auflösen in rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (JOHNSON, *Am.* 40, 27). — Prismen mit 1,5 H_2O (aus Salpetersäure). Zersetzt sich je nach Art des Erhitzens zwischen 150° und 160°. Wird auch beim Kochen mit Wasser zersetzt.

5-Brom-5-nitro-6-oxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin, 5-Brom-5-nitro-4-oxy-hydrouracil $C_4H_4O_2N_2Br = (O_2N)BrC \begin{smallmatrix} CO-NH \\ CH(OH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Man löst 5-Brom-uracil in Salpetersäure (D: 1,5) und dunstet im Vakuum über Schwefelsäure ein (JOHNSON, *Am.* 40, 24). Man trägt Brom in eine Suspension von 5-Nitro-uracil in Wasser unter Eiskühlung ein (BEHREND, *A.* 240, 11). — Prismen. Zersetzt sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 150° und 165° (J.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn bzw. Zink und Salzsäure 5-Amino-uracil (B.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Dibromnitromethan, Tribromnitromethan und Harnstoff (B.).

3. 2-Oxy-4.5-dioxo-2-methyl-imidazolidin, N.N'-[α-Oxy-äthyliden]-oxamid $C_4H_6O_2N_2 = \begin{smallmatrix} OC \cdot NH \\ OC \cdot NH \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot OH$.

1.3-Diphenyl-2-oxy-4.5-dioxo-2-methyl-imidasolidin, N.N'-[α-Oxy-äthyliden]-oxanilid $C_{18}H_{14}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} OC \cdot N(C_6H_5) \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot OH$. B. Beim Erwärmen von N.N'-Diphenylglyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) mit Acetanhydrid (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* 33, 1299). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in Soda-Lösung, löslich in verd. Alkalilauge. — Beim Erwärmen der alk. Lösung entstehen Acetanilid und oxanilsaures Salz. Säuren spalten in Oxanilid und Essigsäure. Durch Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht 1.3-Diphenyl-4.5-dioxo-2-methylen-imidazolidin.

1.3-Diphenyl-2-methoxy-4.5-dioxo-2-methyl-imidasolidin, N.N'-[α-Methoxy-äthyliden]-oxanilid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} OC \cdot N(C_6H_5) \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Einw. äther. Diazomethan-Lösung auf N.N'-[α-Oxy-äthyliden]-oxanilid bei 0–5° (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* 33, 1300). — Nadeln (aus viel Alkohol). F: 223–224°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge Oxanilsäure und Anilin. Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure entsteht Oxanilid.

4. 4¹-Oxy-2.5-dioxo-4-methyl-imidazolidin, 2.5-Dioxo-4-oxymethyl-imidazolidin, 5-Oxymethyl-hydantoin $C_4H_6O_2N_2 = \begin{smallmatrix} HO \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \\ OC \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$.

6-Oxo-2-imino-4-methyl-tetrahydropyrimidin in wäßr. Suspension (JAEGER, A. 262, 367). — Nadeln (aus Wasser). F: 160°. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht 5-Brom-6-oxo-2-imino-4-methyl-tetrahydropyrimidin.

5,5-Dibrom-4-oxy-2,6-dioxo-1,3,4-trimethyl-hexahydropyrimidin, 5,5-Dibrom-4-oxy-1,3,4-trimethyl-hydouracil $C_7H_{10}O_3N_2Br_2 = Br_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot N(CH_3) \\ CO - N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Eingießen von Brom in eine wäßr. Lösung von 1,3,4-Trimethyl-uracil (HAGEN, A. 244, 12). — Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 163° (H.). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (H.). — Gibt beim Erwärmen mit Alkalilauge Dimethylacetallantursäure (BEHREND, FRICKE, A. 327, 267). Beim Kochen mit Alkohol entsteht 5-Brom-1,3,4-trimethyl-uracil (H.).

1(oder 3)-Äthyl-3(oder 1)-[β-brom-äthyl]-5,5-dibrom-4-oxy-2,6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin (?), 1(oder 3)-Äthyl-3(oder 1)-[β-brom-äthyl]-5,5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydouracil(?) $C_9H_{13}O_3N_2Br_3 = Br_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot N(CH_2 \cdot CH_2Br) \\ CO - N(CH_2 \cdot CH_2Br) \end{smallmatrix} > CO(?)$ oder $Br_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot N(C_2H_5) \\ CO - N(CH_2 \cdot CH_2Br) \end{smallmatrix} > CO(?)$. B. Beim Verreiben von 1(oder 3)-Äthyl-3(oder 1)-[β-brom-äthyl]-5-brom-2,6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin mit Wasser und Brom (HOEBEL, A. 353, 250). — Hellgelbes Pulver. Enthält 1 H₂O, das beim Stehenlassen über Schwefelsäure entweicht. Zersetzt sich bei 94—97°. Färbt sich mit Ammoniak unter Bromabgabe rosa bis purpurn. — Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol die Ausgangsverbindung zurück.

1-Phenyl-5,5-dibrom-4-oxy-2,6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, 1-Phenyl-5,5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydouracil $C_{11}H_{10}O_3N_2Br_2 = Br_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot NH \\ CO - N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Verreiben von 1-Phenyl-4-methyl-uracil mit Wasser und Brom (BEHREND, MEYER, BUCHHOLZ, A. 314, 222). — Amorph. Enthält 1,5 H₂O. Zersetzt sich gegen 190°. Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1-Phenyl-5-brom-4-methyl-uracil.

1-Benzyl-5,5-dibrom-4-oxy-2,6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, 1-Benzyl-5,5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydouracil $C_{12}H_{12}O_3N_2Br_2 = Br_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)(OH) \cdot NH \\ CO - N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Aus 1-Benzyl-4-methyl-uracil beim Verreiben mit Brom in Gegenwart von Wasser (HOEBEL, A. 353, 266). — Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 98° bis 105°. — Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol 1-Benzyl-5-brom-4-methyl-uracil.

2. 5-Oxy-2,4-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-methyl-hydouracil, 5-Oxy-hydrothymin, „Hydrothymin“ $C_5H_8O_3N_2 = (HO)(CH_3)C < \begin{smallmatrix} CO - NH \\ CH_2 \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Man setzt das Hydrochlorid des α-Oxy-β-amino-isobuttersäure-äthylesters mit Kaliumcyanat um und erhitzt den erhaltenen Harnstoff mit Salzsäure (FOURNEAU, Bl. [4] 5, 233). — Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Alkalilaugen und konz. Ammoniak.

3. 6-Oxy-2,4-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, 4-Oxy-5-methyl-hydouracil, 4-Oxy-hydrothymin $C_5H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO - NH \\ CH(OH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$.

5-Brom-6-oxy-2,4-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, 5-Brom-4-oxy-hydrothymin $C_6H_9O_3N_2Br = CH_3 \cdot BrC < \begin{smallmatrix} CO - NH \\ CH(OH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. BAUDISCH, DAVIDSON, B. 58 [1925], 1681; J. biol. Chem. 64 [1925], 234. — B. Beim Behandeln von Thymin mit 1 Mol Bromwasser (JONES, H. 29, 21). — Nadeln und Prismen (aus Wasser). Wird bei langsamem Erhitzen bei 130° gelb, zersetzt sich bei 150—160°; der Rückstand schmilzt nicht bis 270° (J.).

5-Brom-6-oxy-2,4-dioxo-3,5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-5-brom-4-oxy-hydrothymin $C_6H_9O_3N_2Br = CH_3 \cdot BrC < \begin{smallmatrix} CO - N(CH_3) \\ CH(OH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Eindunsten einer Lösung von 1-Methyl-thymin in überschüssigem Bromwasser über Schwefelsäure (JOHNSON, CLAPP, J. biol. Chem. 5, 57). — Prismen (aus Bromwasser). F: 123—125°.

5-Brom-6-oxy-2,4-dioxo-1,3,5-trimethyl-hexahydropyrimidin, 1,3-Dimethyl-5-brom-4-oxy-hydrothymin $C_7H_{11}O_3N_2Br = CH_3 \cdot BrC < \begin{smallmatrix} CO - N(CH_3) \\ CH(OH) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Auflösen von 1,3-Dimethyl-thymin in Bromwasser (JOHNSON, CLAPP, J. biol. Chem. 5, 60). — Prismen (aus Wasser). F: 132—133°.

5-Nitro-6-oxy-2.4-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, 5-Nitro-4-oxy-hydrothymin $C_6H_5O_5N_3 = (CH_3)(O_2N)C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$.

a) α -Form. *B.* Man löst 1 g Thymin in 4 cm³ Salpetersäure (D: 1,5) und verdampft schnell zur Trockne (JOHNSON, *Am.* 40, 31; *J. biol. Chem.* 4, 410). Bei monatelangem Aufbewahren der β -Form (J.). — Prismen (aus Wasser). Triklin pinakoidal (FORD; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 831). Zersetzt sich langsam oberhalb 120°. F: 183—185° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Benzol; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam oder Zinn und Salzsäure Thymin.

b) β -Form. *B.* Wurde einigemal erhalten, als eine Lösung von 1,6 g Thymin in 8 cm³ kalter rauchender Salpetersäure (D: 1,5) über Nacht stehengelassen wurde (JOHNSON, *Am.* 40, 34). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 230—235°. — Geht bei monatelangem Aufbewahren in die α -Form über. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Thymin.

5-Nitro-6-oxy-2.4-dioxo-1.5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 3-Methyl-5-nitro-4-oxy-hydrothymin $C_6H_5O_5N_3 = (CH_3)(O_2N)C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (JOHNSON, CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 58). — Prismen mit 1 H₂O. F: 178—181° (Zers.).

5-Nitro-6-oxy-2.4-dioxo-3.5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-5-nitro-4-oxy-hydrothymin $C_6H_5O_5N_3 = (CH_3)(O_2N)C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Bei langsamem Verdunsten einer Lösung von 1-Methyl-thymin in konz. Salpetersäure (D: 1,5) an der Luft (JOHNSON, CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 58). — Prismen. F: 135—136° (Aufschäumen).

5-Nitro-6-oxy-2.4-dioxo-5-methyl-1-[4-nitro-benzyl]-hexahydropyrimidin, 3-[4-Nitro-benzyl]-5-nitro-4-oxy-hydrothymin $C_{12}H_{12}O_7N_4 = (CH_3)(O_2N)C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{N(CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2\text{)} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Aus 3-Benzyl-thymin beim Auflösen in kalter rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (JOHNSON, DERBY, *Am.* 40, 457). — Prismen. Zersetzt sich bei 176°.

4. **2-Oxy-4.5-dioxo-2-äthyl-imidazolidin, N,N'-[α -Oxy-propyliden]-oxamid** $C_6H_8O_3N_2 = \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C(C}_2\text{H}_5\text{)} \cdot \text{OH}$.

1.3-Diphenyl-2-oxy-4.5-dioxo-2-äthyl-imidazolidin, N,N'-[α -Oxy-propyliden]-oxanilid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot \text{N(C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \text{OC} \cdot \text{N(C}_6\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} > \text{C(C}_2\text{H}_5\text{)} \cdot \text{OH}$. *B.* Beim Erwärmen von N,N'-Diphenyl-glyoxal-diisoxim (Syst. No. 4620) mit Propionsäureanhydrid (v. FECHMANN, ANSEL, *B.* 33, 1301). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin oder aus verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen der alkal. Lösung entstehen Propionanilid und Oxanilsäure; beim Erwärmen mit Alkohol und rauchender Salzsäure bildet sich Oxanilid. Wird von siedendem Propionsäureanhydrid + Natriumpropionat in 1.3-Diphenyl-4.5-dioxo-2-äthyliden-imidazolidin übergeführt.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. **2-Oxy-4.5-dioxo-imidazolin, N,N'-Oxalyl-isoharnstoff (Parabansäure)** $C_3H_2O_3N_2 = \begin{smallmatrix} \text{OC} \text{---} \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 449.

2-Methoxy-4.5-dioxo-imidazolin, O-Methyl-N,N'-oxalyl-isoharnstoff $C_4H_4O_3N_2 = \begin{smallmatrix} \text{OC} \text{---} \text{N} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Bei der Kondensation von O-Methyl-isoharnstoff mit Oxalsäure-ester (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 456). — Prismen (aus Alkohol). F: 137,5°. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Alkohol, Wasser und Alkalilauge. — Beim Behandeln mit Salzsäure entsteht Parabansäure (Bd. XXIV, S. 449). — $2C_4H_4O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

1. **2,5-Dioxy-4-oxo-dihydropyrimidin, 2,5-Dioxy-pyrimidon-(4) (Isobarbitursäure)** $C_4H_4O_3N_2 = HO \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. $HO \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,4,5-Trioxo-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 462.

5-Äthoxy-2-methylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. 4-Oxy-5-äthoxy-2-methylmercapto-pyrimidin $C_7H_{10}O_3N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Kondensation von jodwasserstoffsäurem S-Methyl-isothioharnstoff mit dem Natriumsalz des β -Oxy- α -äthoxy-acrylsäure-äthylesters in Kalilauge (JOHNSON, McCOLLUM, *J. biol. Chem.* 1, 447). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 190° (J., McC., *J. biol. Chem.* 1, 448). Unlöslich in kaltem Wasser (J., McC., *J. biol. Chem.* 1, 448). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 5-Äthoxyuracil (S. 59) (J., McC., *Am.* 36, 154). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid auf 120° bis 130° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser 4-Chlor-5-äthoxy-2-methylmercapto-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 482) (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 282).

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. 4-Oxy-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_9H_{12}O_3N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Kondensation von S-Äthyl-isothioharnstoff mit β -Oxy- α -äthoxy-acrylsäure-äthylester analog der vorhergehenden Verbindung (JOHNSON, McCOLLUM, *J. biol. Chem.* 1, 441). — Prismen (aus Alkohol). F: 169° (J., McC.). Schwer löslich in heißem Wasser (J., McC.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° Isobarbitursäure, mit 20%iger Salzsäure entsteht daneben 2,4-Dioxy-5-äthoxy-pyrimidin (S. 59) (J., McC.). Beim Erwärmen mit Phosphoroxchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser erhält man 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 482) (J., McC.). Beim Erwärmen mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad entstehen 1-Methyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) und 3-Methyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (JOHNSON, JONES, *Am. Soc.* 31, 593). Analog erhält man mit Benzylchlorid 1-Benzyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) und 3-Benzyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 58) (JOHNSON, JONES, *Am.* 40, 541). Beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol im Rohr auf 185° bis 216° entsteht 5-Äthoxy-4-oxo-2-phenylimino-tetrahydropyrimidin (S. 60) (JOHNSON, HEYL, *Am.* 36, 247).

5-Phenoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. 4-Oxy-5-phenoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Kondensation des Natriumsalzes des β -Oxy- α -phenoxy-acrylsäure-äthylesters mit S-Äthyl-isothioharnstoff in Wasser (JOHNSON, HEYL, *Am.* 37, 637). — Prismen (aus Alkohol). F: 159°.

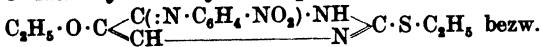
5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bzw. 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin $C_8H_{11}ON_3S = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(NH):NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(NH_2):N} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit überschüssigem konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 150–160° (JOHNSON, McCOLLUM, *J. biol. Chem.* 1, 444). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 105°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohrauf 150–160° neben wenig Isobarbitursäure 5-Äthoxyuracil (S. 59) und 5-Äthoxy-cytosin (S. 60); analog erhält man mit konz. Salzsäure neben Isobarbitursäure 5-Oxy-cytosin (Bd. XXIV, S. 463).

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-phenylimino-dihydropyrimidin bzw. 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-anilino-pyrimidin $C_{14}H_{17}ON_3S =$

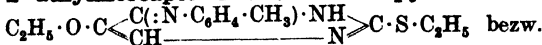
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(N} \cdot C_6H_5\text{):NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(NH} \cdot C_6H_5\text{):N} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei längerem Kochen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Anilin in Alkohol (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* 36, 157). — Prismen (aus Ligroin). F: 60°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[3-nitro-phenylimino]-dihydropyrimidin bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[3-nitro-anilino]-pyrimidin** $C_{14}H_{16}O_4N_4S =$



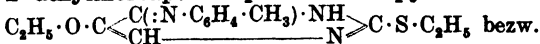
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) : N \\ \diagdown CH \end{array} N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 159). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 125–135° unter Aufschäumen.

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-o-tolylimino-dihydropyrimidin bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-o-toluidino-pyrimidin** $C_{15}H_{18}ON_3S =$



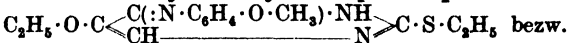
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : N \\ \diagdown CH \end{array} N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit o-Toluidin in Alkohol (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 158). — Prismen (aus Alkohol). F: 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — $C_{15}H_{18}ON_3S + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 140–145°. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten.

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-p-tolylimino-dihydropyrimidin bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-p-toluidino-pyrimidin** $C_{15}H_{18}ON_3S =$



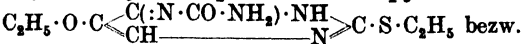
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : N \\ \diagdown CH \end{array} N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 157). — Prismen (aus Ligroin). F: 72°. Löslich in Äther und Ligroin. — Verändert sich nicht bei 12-stdg. Kochen mit Salzsäure. — $C_{15}H_{18}ON_3S + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 105–106° (unter Aufschäumen).

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[4-methoxy-phenylimino]-dihydropyrimidin bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-p-anisidino-pyrimidin** $C_{15}H_{18}O_4S_2N =$



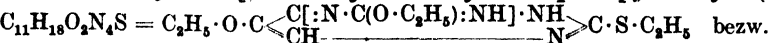
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) : N \\ \diagdown CH \end{array} N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit p-Anisidin (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 158). — Prismen (aus Alkohol). F: 68–69°. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{18}O_4N_3S + HCl$. Prismen (aus Aceton oder Essigester). Unlöslich in Benzol und Ligroin.

[5-Äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-harnstoff bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-ureido-pyrimidin** $C_9H_{14}O_4N_4S =$



$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(NH \cdot CO \cdot NH_2) : N \\ \diagdown CH \end{array} N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus der nachfolgenden Verbindung bei längerer Einw. von konz. Salzsäure (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 155). Beim Behandeln von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-cyanamino-pyrimidin mit konz. Salzsäure (J. McC., *Am.* **36**, 157). — Prismen (aus Alkohol). F: 166–167° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in heißem Alkohol. — Hydrochlorid. Prismen. Schmilzt bei 175–180° unter Aufschäumen.

O-Äthyl-N-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-isoharnstoff bzw. **O-Äthyl-N-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-isoharnstoff**



$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup C[NH \cdot C(O \cdot C_2H_5) : NH] : N \\ \diagdown CH \end{array} N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.*

Beim Behandeln der Verbindung $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup C[N \cdot C(S \cdot C_2H_5)(O \cdot C_2H_5)] : N \\ \diagdown CH \end{array} N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3773a) mit alkoh. Ammoniak (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 155). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Bei Einw. von konz. Salzsäure entsteht die vorhergehende Verbindung.

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-cyanimino-dihydropyrimidin bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-cyanamino-pyrimidin** $C_9H_{13}ON_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(:N \cdot CN) \cdot NH}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(NH \cdot CN):N}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus O-Äthyl-N-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-isoharnstoff bei 40-stdg. Kochen mit etwas mehr als 2 Atomen Natrium in trockenem Benzol (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 156). — Prismen. Schmilzt bei 167—168° unter geringem Schäumen. Löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, unlöslich in der Kälte; löslich in Alkalilauge. — Gibt bei Behandlung mit konz. Salzsäure 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-ureido-pyrimidin.

[5-Äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thiocarbamidsäure-O-äthylester bzw. **[5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-thiocarbamidsäure-O-äthylester** $C_{11}H_{17}O_2N_3S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(:N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot NH}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5):N}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 482) mit Kaliumrhodanid in Alkohol, neben 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 550) (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 145). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 93—94°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

[5-Äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thiocarbamidsäure-O-propylester bzw. **[5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-thiocarbamidsäure-O-propylester** $C_{13}H_{19}O_2N_3S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(:N \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5):N}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Kaliumrhodanid in Propylalkohol (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 146). — Prismen (aus Alkohol). F: 56—57°.

[5-Äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-thioureido-pyrimidin** $C_9H_{14}ON_4S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(:N \cdot CS \cdot NH_2) \cdot NH}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(NH \cdot CS \cdot NH_2):N}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin (Syst. No. 3773a) (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 144). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 172°.

N-Phenyl-N'-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[ω-phenyl-thioureido]-pyrimidin** $C_{15}H_{18}ON_4S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(:N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5):N}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin (Syst. No. 3773a) mit Anilin in Benzol (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 147). — Prismen (aus Alkohol). F: 82° bis 83°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[ω-(3-nitro-phenyl)-thioureido]-pyrimidin** $C_{15}H_{17}O_3N_5S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(:N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2):N}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 148). — Prismen (aus Benzol). F: 161°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-o-Tolyl-N'-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bzw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[ω-o-tolyl-thioureido]-pyrimidin** $C_{16}H_{20}ON_4S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(:N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C < \frac{C(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):N}{CH} N > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 147). — Prismen (aus Alkohol). F: 129—130°. Löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-p-Tolyl-N'-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bezw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[ω-p-tolyl-thioureido]-pyrimidin** $C_8H_{10}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{N} > C \cdot S \cdot C_6H_5$ bezw.

$C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{N} > C \cdot S \cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. B.

Analog den vorhergehenden Verbindungen (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* 36, 147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in heißem Alkohol.

N-[4-Methoxy-phenyl]-N'-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-dihydropyrimidyliden-(4)]-thioharnstoff bezw. **5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-[ω-(4-methoxy-phenyl)-thioureido]-pyrimidin** $C_8H_{10}O_2N_2S_2 =$

$C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{N} > C \cdot S \cdot C_6H_5$ bezw.

$C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{N} > C \cdot S \cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen.

B. Analog den vorhergehenden Verbindungen (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* 36, 148). — Prismen (aus Alkohol). F: 122–123°.

1-Methyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_8H_{14}O_2N_2S =$

$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Neben 3-Methyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (s. u.) beim Erwärmen von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 55) mit Methyljodid in absolut-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (JOHNSON, JONES, *Am. Soc.* 31, 593). — Prismen (aus Essigester). F: 149–151°. Sublimiert langsam bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Die Verbindung mit Kaliumjodid (s. u.) gibt beim Behandeln mit Salzsäure 1-Methyl-5-äthoxy-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin (S. 61).

— $3C_8H_{14}O_2N_2S + 2KI$. Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 178°.

3-Methyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_9H_{14}O_2N_2S =$

$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Platten (aus Äther oder Wasser). F: 50° (JOHNSON, JONES, *Am. Soc.* 31, 594). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. — Gibt mit konz. Salzsäure 1-Methyl-5-äthoxy-uracil (S. 60), bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120–130° entsteht 1-Methyl-5-oxy-uracil (Bd. XXIV, S. 465). Bei längerer Einw. von Bromwasserstoffsäure erhält man 1-Methyl-5-äthoxy-uracil und 1-Methyl-5-oxy-2-thio-uracil (Bd. XXIV, S. 466).

1-Benzyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_{15}H_{18}O_2N_2S =$

$C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Neben 3-Benzyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (s. u.) beim Kochen von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) mit Benzylchlorid in absolut-alkoholischer Kalilauge (JOHNSON, JONES, *Am.* 40, 541). — Prismen (aus Alkohol). F: 85–86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Behandeln mit konz. Salzsäure entsteht 3-Benzyl-5-äthoxy-uracil (S. 60) (JOH., *Am.* 40, 545).

3-Benzyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_{18}H_{22}O_2N_2S =$

$C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot C_6H_5) \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. B. s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Prismen (aus Wasser oder Aceton). F: 140–141° (JOHNSON, JONES, *Am.* 40, 542). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther. — Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure 1-Benzyl-5-oxy-uracil (Bd. XXIV, S. 466) und 1-Benzyl-5-äthoxy-uracil (S. 60).

2-Äthylmercapto-5-benzylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-benzylmercapto-pyrimidin** $C_{18}H_{14}ON_2S_2 =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw.

weitere desmotrope Formen. B. Aus dem Natriumsalz des β-Oxy-α-benzylthio-acrylsäure-äthylesters (Bd. VI, S. 465) und bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff in verd. Kalilauge (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 279). — Tafeln (aus Alkohol). F: 155–156°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Natronlauge. — Gibt beim Behandeln mit starker Salzsäure 5-Benzylmercapto-uracil (S. 61), beim Erhitzen im trocknen Chlorwasserstoffstrom auf 160–170° 5-Benzylmercapto-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin (S. 61).

Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-benzylmercapto-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 483).

2-Äthylmercapto-5-benzylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bzw. **2-Äthylmercapto-5-benzylmercapto-4-amino-pyrimidin** $C_{13}H_{15}N_2S_2 =$
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(NH) \cdot NH \\ \diagdown CH \end{smallmatrix} \cdot N \rangle C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(NH_2) \cdot N \\ \diagdown CH \end{smallmatrix} \cdot N \rangle C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.
 weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-benzylmercapto-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak auf 120–140° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 281).
 Nadeln (aus Ligroin). F: 68–69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure 5-Benzylmercapto-cytosin (S. 61).

5-Äthoxy-2-methylmercapto-thiopyrimidon-(4) bzw. **5-Äthoxy-4-mercapto-2-methylmercapto-pyrimidin** $C_8H_{10}ON_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CS} \cdot NH \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{SH}) : \text{N} \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 4-Chlor-5-äthoxy-2-methylmercapto-pyrimidin und Kaliumhydrosulfid in Alkohol auf dem Wasserbad (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 283). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 5-Äthoxy-uracil (s. u.).

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-thiopyrimidon-(4) bzw. 5-Äthoxy-4-mercapto-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_8H_{12}ON_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CS \cdot NH \\ \diagdown CH \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{N} \\ \diagdown \text{CH} \quad \text{N} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Thioessigsäure oder Thioessigsäure auf 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 550) (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 142). Aus 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin analog der vorhergehenden Verbindung (J., McC.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 144–145°.

2. 2.6-Dioxy-4-oxo-dihydropyrimidin, 2.6-Dioxy-pyrimidon-(4) (Barbitursäure) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C(OH)-N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 467.

6-Methoxy-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bzw. **4-Methoxy-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidin** $C_6H_9ON_3S = HC \begin{smallmatrix} C(NH) \cdot NH \\ C(O \cdot CH_3) \cdot N \end{smallmatrix} C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH_2) = N \\ C(O \cdot CH_3) \cdot N \end{smallmatrix} C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxo-4-imino-2-thion-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 476) mit je 2 Mol Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (JOHNSON, JOHNS, *Am.* **34**, 182). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 256°. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilauge.

3. **5-Oxy-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Oxy-uracil (Isobarbitursäure)** $C_4H_4O_3N_2 = HO \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH \cdot NH \end{smallmatrix} CO$ ist desmotrop mit 2,4,5-Trioxo-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 462.

5-Äthoxy-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. **2,4-Dioxy-5-äthoxy-pyrimidin**
 $C_6H_5O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \text{C(OH) : N} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. weitere
 desmotrope Formen, **5-Äthoxy-uracil**. B. Beim Kochen von 5-Äthoxy-2-methylmercapto-
 pyrimidon-(4) (S. 55) mit Salzsäure (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 154). Neben Isobarbitur-
 säure beim Erhitzen von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 55) mit 20%iger
 Salzsäure auf 150° (J., McC., *J. biol. Chem.* **1**, 442). Aus 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-imino-
 dihydropyrimidin (S. 55) bei längerem Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 150–160°, neben
 wenig Isobarbitursäure und 5-Äthoxy-cytosin (J., McC., *J. biol. Chem.* **1**, 445). Beim Erwärmen
 von 5-Äthoxy-2-methylmercapto-thiopyrimidon-(4) (s. o.) mit konz. Salzsäure auf dem
 Wasserbad (J., GUEST, *Am.* **42**, 284). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 220° und
 zersetzt sich bei 260–280° (J., McC., *J. biol. Chem.* **1**, 445). Unlöslich in Säuren (J., McC.,
J. biol. Chem. **1**, 445). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120–130° 2,4-Di-
 chlor-5-äthoxy-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 372) (J., GUEST, *Am.* **42**, 284).

5-Phenoxy-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. **2,4-Dioxy-5-phenoxy-pyrimidin** $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Phenoxy-uracil**. *B.* Aus 5-Phenoxy-2-thio-uracil (S. 61) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140–160° oder bei längerem Behandeln mit Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 286). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 290° (unter Aufschäumen). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser.

5-Acetoxy-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. **2,4-Dioxy-5-acetoxy-pyrimidin** $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot \text{CO} \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $CH_3 \cdot \text{CO} \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Acetoxy-uracil**, **O⁵-Acetyl-isobarbitursäure**. *B.* Beim Kochen von Isobarbitursäure (Bd. XXIV, S. 462) mit Essigsäureanhydrid (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 241). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

5-Äthoxy-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin bzw. **4-Oxy-5-äthoxy-2-amino-pyrimidin** (**5-Äthoxy-2-amino-pyrimidon-(4)**) $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH}$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH}_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation des Natriumsalzes des β -Oxy- α -äthoxy-acrylsäure-äthylesters mit Guanidin in Wasser (JOHNSON, MCCOLLUM, *J. biol. Chem.* 1, 448). — Prismen (aus Wasser). F: 248°. — $2C_2H_5O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen (aus verd. Schwefelsäure). Zersetzt sich bei 225–226° unter Aufschäumen. Unlöslich.

5-Äthoxy-4-oxo-2-phenylimino-tetrahydropyrimidin bzw. **4-Oxy-5-äthoxy-2-anilino-pyrimidin** (**5-Äthoxy-2-anilino-pyrimidon-(4)**) $C_{11}H_{11}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{N} \cdot C_6H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 55) mit Anilin in Alkohol im Rohr auf 185–216° (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 247). — Platten (aus Alkohol). F: 231–232°.

5-Äthoxy-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bzw. **2-Oxy-5-äthoxy-4-amino-pyrimidin** (**5-Äthoxy-4-amino-pyrimidon-(2)**) $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(:NH):NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(NH}_2\text{):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Äthoxy-cytosin**. *B.* Neben Isobarbitursäure und 5-Äthoxy-uracil (S. 59) beim Erhitzen von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 55) mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 150° bis 160° (JOHNSON, MCCOLLUM, *J. biol. Chem.* 1, 445). — Prismen. F: 300° (Schwärzung). Sehr leicht löslich in warmem Wasser. — Pikrat $C_8H_8O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle. F: 229° bis 231° (bei langsamem Erhitzen).

5-Äthoxy-4-imino-2-phenylimino-tetrahydropyrimidin bzw. **5-Äthoxy-4-amino-2-anilino-pyrimidin** $C_{11}H_{11}ON_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(:NH):NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{N} \cdot C_6H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(NH}_2\text{):N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-phenylimino-dihydropyrimidin (S. 8) mit alkoh. Ammoniak auf 180–188° (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 248). — Prismen (aus Alkohol). F: 133–134°.

3-Methyl-5-äthoxy-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, **1-Methyl-5-äthoxy-uracil** $C_9H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N(CH}_3\text{)} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Aus 3-Methyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 58) bei längerem Behandeln mit konz. Salzsäure oder, neben 1-Methyl-5-oxy-2-thio-uracil (Bd. XXIV, S. 466), bei Einw. von Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, JONES, *Am. Soc.* 31, 595). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich von 220° an und schmilzt bei ca. 240°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120–130° 1-Methyl-5-oxy-uracil (Bd. XXIV, S. 465).

1-Benzyl-5-äthoxy-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, **3-Benzyl-5-äthoxy-uracil** $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N(CH}_2 \cdot C_6H_5\text{)} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Aus 1-Benzyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bei Einw. von konz. Salzsäure (JOHNSON, JONES, *Am.* 40, 545). — Prismen (aus Wasser), Platten (aus Alkohol). F: 163–164°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Gibt bei Behandlung mit Bromwasser und Bariumhydroxyd einen violetten Niederschlag.

3-Benzyl-5-äthoxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1-Benzyl-5-äthoxy-uracil $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot C_2H_5) \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Neben 1-Benzyl-5-oxy-uracil (Bd. XXIV, S. 466) bei längerem Kochen von 3-Benzyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 58) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, JONES, *Am.* 40, 543). — Prismen (aus Alkohol). F: 150°. — Bei Einw. von Bromwasserstoffsäure entsteht 1-Benzyl-5-oxy-uracil. Liefert bei Behandlung mit Bromwasser und Bariumhydroxyd einen purpurfarbenen Niederschlag, mit p-Diazobenzolsulfonsäure und Natronlauge eine rote Färbung.

5-Benzylmercapto-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. 2.4-Dioxy-5-benzylmercapto-pyrimidin $C_{11}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Benzylmercapto-uracil**. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-5-benzylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 58) bei längerer Einw. von starker Salzsäure (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 279). — Platten oder Tafeln (aus Alkohol). F: 290° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol.

5-Benzylmercapto-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bzw. 2-Oxy-5-benzylmercapto-4-amino-pyrimidin (5-Benzylmercapto-4-amino-pyrimidin-(2)) $C_{11}H_{11}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Benzylmercapto-cytosin**. *B.* Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-5-benzylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 59) mit starker Salzsäure (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 281). — Platten (aus Alkohol). F: 240—241°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

5-Phenoxy-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin bzw. 4-Oxy-5-phenoxy-2-mercapto-pyrimidin $C_{10}H_8O_2N_2S = C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{SH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Phenoxy-2-thio-uracil**. *B.* Bei der Kondensation des Natriumsalzes des β -Oxy- α -phenoxy-acrylsäure-äthylesters (Bd. VI, S. 170) mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 286). — Prismen (aus Essigsäure). F: 253—254° (unter Bräunung). Löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Benzol und Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—160° oder bei längerem Behandeln mit Bromwasserstoffsäure 5-Phenoxy-uracil (S. 60).

1-Methyl-5-äthoxy-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin bzw. 1-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-2-thion-dihydropyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CS}$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CS}$. *B.* Aus der Verbindung von 1-Methyl-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) mit Kaliumjodid beim Behandeln mit Salzsäure (JOHNSON, JONES, *Am. Soc.* 31, 596). — Nadeln (aus Wasser). F: 210—211°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Bromwasser und Bariumhydroxyd Violettfärbung.

5-Benzylmercapto-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin bzw. 4-Oxy-2-mercapto-5-benzylmercapto-pyrimidin $C_{11}H_{10}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{SH}$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthylmercapto-5-benzylmercapto-pyrimidon-(4) im trocknen Chlorwasserstoffstrom auf 160—170° (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 282). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196°.

5-Äthoxy-2.4-dithion-tetrahydropyrimidin bzw. 5-Äthoxy-2.4-dimercapto-pyrimidin $C_6H_8ON_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CS} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ bzw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{SH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Äthoxy-2.6-dithio-uracil**. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dichlor-5-äthoxy-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 372) mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 285). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich langsam von 255° an, schäumt bei 267—268° heftig auf. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4. 6-Oxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 4-Oxy-uracil (Barbitursäure) $C_4H_4O_3N_2 = \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 467.

5. **2-Oxy-4.5-dioxo-tetrahydropyrimidin (Isobarbitursäure)** $C_4H_4O_5N_2 =$
 $OC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 - N \end{array} C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 462.

2-Äthylmercapto-4-oxo-5-imino-tetrahydropyrimidin bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-amino-pyrimidin (2-Äthylmercapto-5-amino-pyrimidon-(4))** $C_6H_8ON_2S =$
 $HN \cdot C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $H_2N \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(OH) : N \\ \diagdown CH - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Kochen von α -[Carbäthoxy-amino]- β -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure (Bd. IV, S. 524) oder von 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-carbäthoxyimino-tetrahydropyrimidin (s. u.) mit Natronlauge (JOHNSON, *Am.* 34, 199). — Nadeln (aus Wasser). F: 160° (J.). — Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak 2.5-Diaminopyrimidon-(4) (Bd. XXIV, S. 464) (JOHNSON, JOHNS, *Am.* 34, 565).

2-Äthylmercapto-4-oxo-5-carboxyimino-tetrahydropyrimidin bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-carboxyamino-pyrimidin (2-Äthylmercapto-5-carboxyamino-pyrimidon-(4))** $C_6H_8O_5N_2S = HO_2C \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$HO_2C \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(OH) : N \\ \diagdown CH - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Kochen von α -[Carbäthoxy-amino]- β -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure (Bd. IV, S. 524) mit verd. Natronlauge (JOHNSON, *Am.* 34, 200). — Die freie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich. — $Ag_2C_2H_7O_5N_2S$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

2-Äthylmercapto-4-oxo-5-carbäthoxyimino-tetrahydropyrimidin bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-carbäthoxyamino-pyrimidin (2-Äthylmercapto-5-carbäthoxyamino-pyrimidon-(4))** $C_6H_{10}O_5N_2S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HN \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(OH) : N \\ \diagdown CH - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von α -[Carbäthoxy-amino]- β -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure (Bd. IV, S. 524) mit Essigsäureanhydrid (JOHNSON, *Am.* 34, 199). — Prismen (aus 15%iger Essigsäure). F: 189—190°. Löslich in Natronlauge.

3-Methyl-2-carboxymethylmercapto-4.5-dioxo-tetrahydropyrimidin, S-[3-Methyl-4.5-dioxo-tetrahydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure bzw. **3-Methyl-5-oxy-2-carboxymethylmercapto-pyrimidon-(4), S-[3-Methyl-5-oxy-4-oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure** $C_7H_8O_4N_2S = OC \begin{array}{c} \diagup CO \cdot N(CH_3) \\ \diagdown CH_2 - N \end{array} C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

bzw. $HO \cdot C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot N(CH_3) \\ \diagdown CH - N \end{array} C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Bei der Einw. von Chloressigsäure auf 1-Methyl-5-oxy-2-thio-uracil (Bd. XXIV, S. 466) in siedendem Wasser (JOHNSON, JONES, *Am. Soc.* 31, 596). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 217°.

2-Äthylmercapto-4-oxo-5-benzimino-tetrahydropyrimidin bzw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-benzamino-pyrimidin (2-Äthylmercapto-5-benzamino-pyrimidon-(4))**

$C_{13}H_{13}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot HN \cdot C \begin{array}{c} \diagup C(OH) : N \\ \diagdown CH - N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Kondensation des Natriumsalzes des β -Oxy- α -benzamino-acrylsäure-äthylesters (Bd. IX, S. 261) mit S-Äthyl-isothioharnstoff in Wasser (JOHNSON, CLAPP, *Am.* 32, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239° (J., CL.). Löslich in Alkalilauge (J., CL.). — Gibt beim Kochen mit Phosphoroxchlorid die Verbindung $C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} C \cdot S \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4672)

(J., *Am.* 34, 203).

6. **2-Oxy-4.6-dioxo-tetrahydropyrimidin (Barbitursäure)** $C_4H_4O_5N_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot N \\ \diagdown CO \cdot NH \end{array} C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 467.

2-Methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bzw. **4-Oxy-2-methoxy-6-amino-pyrimidin (2-Methoxy-6-amino-pyrimidon-(4))** $C_6H_8O_5N_2 =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup C(NH) : N \\ \diagdown CO \cdot NH \end{array} C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $HC \begin{array}{c} \diagup C(NH_2) : N \\ \diagdown C(OH) = N \end{array} C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von O-Methyl-isoharnstoff mit Cyanessigester in Natrium-äthylat- oder Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (ENGELMANN, *B.* 42, 179;

BAYER & Co., D. R. P. 155732; *C.* 1904 II, 1631; *Frdl.* 7, 683). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 214—216° (E.), 228—229° (B. & Co.). Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Säuren und Alkalien (E.; B. & Co.). — Gibt bei Behandlung mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge 1-Methyl-2-methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydro-pyrimidin (s. u.) (E.).

2-Äthoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydro-pyrimidin bezw. **4-Oxy-2-äthoxy-6-amino-pyrimidin (2-Äthoxy-6-amino-pyrimidon-(4))** $C_6H_9O_2N_2 =$

$H_2C \begin{smallmatrix} C(:NH) \cdot N \\ CO - NH \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff und Cyanessigeste bei Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 155732; *C.* 1904 II, 163; *Frdl.* 7, 683). — Krystalle (aus Wasser). F: 247°.

1-Methyl-2-methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydro-pyrimidin bezw. **3-Methyl-2-methoxy-6-amino-pyrimidon-(4)** $C_6H_9O_2N_2 = H_2C \begin{smallmatrix} C(:NH) - N \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bezw.

$HC \begin{smallmatrix} C(NH_2) - N \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydro-pyrimidin (S. 62) mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (ENGELMANN, *B.* 42, 180; BAYER & Co., D. R. P. 208639; *C.* 1909 I, 1283; *Frdl.* 9, 1006). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 206—208° (E.), 216° (B. & Co.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (E.); sehr schwer löslich in Alkalien (E.; vgl. B. & Co.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und stark verd. Essigsäure 1-Methyl-2-methoxy-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydro-pyrimidin (S. 89) (E.).

2-Methylmercapto-4,6-dioxo-tetrahydro-pyrimidin, **8-Methyl-N.N'-malonyl-isothioharnstoff** bezw. **4,6-Dioxy-2-methylmercapto-pyrimidin** $C_6H_6O_2N_2S =$

$H_2C \begin{smallmatrix} CO - N \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot N \\ C(OH) : N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei längerer Einw. von Methyljodid auf Thiobarbitursäure in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JAMIESON, *Am.* 32, 345). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich beim Erhitzen allmählich, ohne bis 300° zu schmelzen. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf dem Dampfbad 4,6-Dichlor-2-methylmercapto-pyrimidin.

2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydro-pyrimidin bezw. **4-Oxy-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidin (2-Methylmercapto-6-amino-pyrimidon-(4))**

$C_6H_7ON_2S = H_2C \begin{smallmatrix} C(:NH) \cdot N \\ CO - NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxo-4-imino-2-thion-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 476) mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, JOHNS, *Am.* 34, 181). — Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 267° unter Aufschäumen. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei Einw. von Brom in Eisessig 5-Brom-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydro-pyrimidin (S. 64).

2-Äthylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydro-pyrimidin bezw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-6-amino-pyrimidin (2-Äthylmercapto-6-amino-pyrimidon-(4))**

$C_6H_9ON_2S = H_2C \begin{smallmatrix} C(:NH) \cdot N \\ CO - NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HC \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Oxo-4-imino-2-thion-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 476) und Äthylbromid analog der vorhergehenden Verbindung (JOHNSON, JOHNS, *Am.* 34, 183). — Prismen (aus Wasser). F: 216—217°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Methylmercapto-4,6-diimino-tetrahydro-pyrimidin bezw. **2-Methylmercapto-4,6-diamino-pyrimidin** $C_6H_8N_4S = H_2C \begin{smallmatrix} C(:NH) - N \\ C(:NH) \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw.

$HC \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ C(NH_2) : N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf mit Alkohol befeuchtetes 4,6-Diimino-2-thion-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 476) (WHEELER, JAMIESON, *Am.* 32, 349). Bei längerem Erhitzen von 6-Chlor-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 11) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 185—195° (JOHNSON, JOHNS, *Am.* 34, 184). — Prismen (aus Wasser). F: 184—185° (JOHNSON, JOHNS), 185—186° (unter Aufschäumen) (W., JA.). Leicht löslich in heißem Wasser (W., JA.). — Ist gegen wäßriges und alkoholisches Ammoniak sehr beständig (JOHNSON, JOHNS).

Gibt beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 2-Oxo-4.6-diimino-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 470); bei längerem Erwärmen mit Salzsäure entsteht Barbitursäure (W., J.A.).

2-Methylmercapto-4-imino-6-phenylimino-tetrahydropyrimidin bzw. **2-Methylmercapto-4-amino-6-anilino-pyrimidin** $C_{11}H_{11}N_4S = H_2C < \begin{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_5) \cdot N \\ C(NH) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $HC < \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_5) \cdot N \\ C(NH_2) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei längerem Erhitzen von 6-Chlor-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 11) mit 1 Mol Anilin auf 100–130° (JOHNSON, JOHNS, *Am. 34*, 187). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). *F.*: 124°. — Liefert bei Einw. von Brom in Eisessig 5-Brom-2-methylmercapto-4-imino-6-[4-brom-phenylimino]-tetrahydropyrimidin (s. u.). — $C_{11}H_{11}N_4S + 2HCl$. Prismen (aus Alkohol). *F.*: 121° (Aufschäumen).

5-Brom-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bzw. **5-Brom-4-oxy-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidin** (**5-Brom-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidon-(4)**) $C_6H_5ON_2BrS = BrHC < \begin{smallmatrix} C(NH) \cdot N \\ CO \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$BrC < \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ C(OH) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (S. 63) und der berechneten Menge Brom in Eisessig (JOHNSON, JOHNS, *Am. 34*, 182). — Prismen (aus Essigsäure). Bräunt sich bei 200° und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

5-Brom-2-methylmercapto-4.6-diimino-tetrahydropyrimidin bzw. **5-Brom-2-methylmercapto-4.6-diamino-pyrimidin** $C_6H_5N_4BrS = BrHC < \begin{smallmatrix} C(NH) \cdot N \\ C(NH) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $BrC < \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ C(NH_2) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 12) bei längerem Erhitzen mit wäBr. Ammoniak auf 150–160° (JOHNSON, JOHNS, *Am. 34*, 186). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 192°. Ist gegen die Einw. von wäßrigem und alkoholischem Ammoniak bei hoher Temperatur sehr beständig.

5-Brom-2-methylmercapto-4-imino-6-[4-brom-phenylimino]-tetrahydropyrimidin bzw. **5-Brom-2-methylmercapto-4-amino-6-[4-brom-anilino]-pyrimidin** $C_{11}H_{10}N_4Br_2S = BrHC < \begin{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_4Br) \cdot N \\ C(NH) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw.

$BrC < \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_4Br) \cdot N \\ C(NH_2) \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 12) bei längerem Erhitzen mit 4-Brom-anilin auf 120–130° oder aus 2-Methylmercapto-4-imino-6-phenylimino-tetrahydropyrimidin bei Einw. von Brom in Eisessig (JOHNSON, JOHNS, *Am. 34*, 189). — Prismen (aus Essigsäure). *F.*: 202°. — $C_{11}H_{10}N_4Br_2S + HBr$. Prismen. Bräunt sich bei 210–220° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei ca. 290°. Schwer löslich in Essigsäure.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_3N_2$.

1. **5-Oxy-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin** (**5-Oxy-4-methyl-uracil**) $C_6H_4O_3N_2 = HO \cdot C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot NH \\ CO \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2.5.6-Trioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 478.

5-Acetoxy-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin bzw. **2.6-Dioxy-5-acetoxy-4-methyl-pyrimidin** $C_7H_4O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot NH \\ CO \end{smallmatrix} > CO$ bzw.

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH) \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Acetoxy-4-methyl-uracil**. *B.* Beim Kochen von 5-Oxy-4-methyl-uracil (Bd. XXIV, S. 478) mit Essigsäureanhydrid (BEHREND, GRÜNEWALD, *A. 323*, 193). — Krystallisiert in Rhomben und Rhomboiden (B., HUFSCHMIDT, *A. 343*, 164; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5*, 580). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 230° (B., Priv.-Mitt.).

5-Acetoxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, **5-Acetoxy-1.4-dimethyl-uracil** $C_8H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot NH \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Beim Kochen von 5-Oxy-1.4-dimethyl-uracil (Bd. XXIV, S. 479) mit Essigsäureanhydrid (BEHREND, HUFSCHMIDT, *A. 343*, 166). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 209–210°. Krystallographisches: B., H.; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5*, 580.

1-Äthyl-5-acetoxy-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Äthyl-5-acetoxy-4-methyl-uracil $C_8H_{11}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot N(C_2H_5) \end{smallmatrix} \cdot CO$. *B.* Beim Kochen von 1-Äthyl-5-oxy-4-methyl-uracil (Bd. XXIV, S. 480) mit Essigsäureanhydrid (HOEBEL, A. 353, 257). — Nadeln. F: 189°.

2. 2-Oxy-4.6-dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin (5-Methyl-barbitursäure) $C_5H_5O_3N_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO-N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 480.

2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin, 8-Methyl-N.N'-isouocinyl-isothioharnstoff bzw. 4.6-Dioxy-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin $C_6H_5O_2N_2S = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO-N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \cdot N \\ \diagdown C(OH) \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-2-thio-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 481) mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (WHEELER, JAMIESON, Am. 32, 353). — Prismen (aus starker Essigsäure). Zersetzt sich unter Aufschäumen bei ca. 303°. Fast unlöslich in Alkohol und Wasser.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_8O_3N_2$.

1. 2-Oxy-4.6-dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin (5-Äthyl-barbitursäure) $C_6H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO-N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 481.

2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin, 8-Methyl-N.N'-äthylmalonyl-isothioharnstoff $C_7H_{10}O_2N_2S = C_2H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO-N \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \cdot N \\ \diagdown C(OH) \cdot N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Äthyl-2-thio-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 482) analog der vorhergehenden Verbindung (WHEELER, JAMIESON, Am. 32, 353). — Krystalle (aus Essigsäure). F: ca. 257° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser.

2. 2.4-Dioxo-1.5-[β-oxy-trimethylen]-imidazolidin, Lactam des 1-Aminoformyl-4-oxy-prolins, 1.5-[β-Oxy-trimethylen]-hydantoin $C_6H_8O_3N_2 = HN \begin{smallmatrix} \diagup CO-CH-CH_2 \\ \diagdown CO-N-CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot OH$.

3-Phenyl-2.4-dioxo-1.5-[β-oxy-trimethylen]-imidazolidin, Lactam des 1-Anilinoformyl-4-oxy-prolins, 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO-CH-CH_2 \\ \diagdown CO-N-CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot OH$.

a) Höherschmelzende Form, Lactam des 1-Anilinoformyl-dl-a-[4-oxy-prolins]. *B.* Beim Abdampfen von 1-Anilinoformyl-dl-a-[4-oxy-prolin] (Bd. XXII, S. 191) mit verd. Salzsäure (LEUCHS, FELSNER, B. 41, 1729). — Nadeln (aus Wasser). F: 164–165° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form, Lactam des 1-Anilinoformyl-b-[4-oxy-prolins]. *B.* Aus 1-Anilinoformyl-b-[4-oxy-prolin] analog der höherschmelzenden Form (L., F., B. 41, 1730). — Tafeln (aus Wasser). F: 156–158° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N_2$.

4-Oxy-5 (bzw. 3)-oxo-3 (bzw. 5)-[α-oxy-benzyl]-pyrazolidin, 4-Oxy-3 (bzw. 5)-[α-oxy-benzyl]-pyrazolidon (5 bzw. 3) $C_{10}H_{11}O_3N_2 = HO \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \\ \diagdown OC \cdot NH \cdot NH \end{smallmatrix}$.

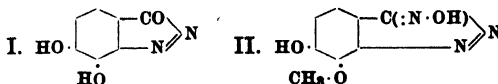


1-Phenyl-4-oxy-5-[α -oxy-benzyl]-pyrazolidon-(3) $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $HO \cdot HC \text{---} CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Aus β -Brom- α -oxy- γ -phenyl-butyrolacton (Bd. XVIII, S. 21) und Phenylhydrazin in Wasser auf dem Wasserbad (KOPISCH, B. 27, 3111). — Nadeln (aus Wasser). F: 208°. Schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und heißem Wasser.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

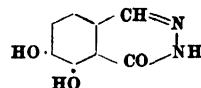
1. 6,7-Dioxy-3-oxo-indiazin, 6,7-Dioxy-indiazon $C_7H_4O_3N_2$, Formel I.

8-Oxy-7-methoxy-indiazon-oxim $C_8H_6O_4N_2$, Formel II. Ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, B. 60, 1736 als [7-Oxy-8-methoxy-benzo-1.2.3-triazin]-3-oxyd erkannt worden und wird dementsprechend Syst. No. 3856 abgehandelt.

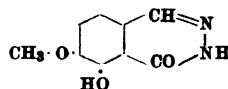


2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_6O_3N_2$.

1. 7,8-Dioxy-1-oxo-1,2-dihydro-phthalazin, 7,8-Dioxy-phthalazon-(1), Noropiazon $C_8H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 8-Oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) oder 7,8-Dimethoxy-phthalazon-(1) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,76) auf 120—130° (JACOBSON, B. 27, 1422). — Nadeln (aus Alkohol). F: 302—305°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Eisessig. Löslich in Alkalilauge mit intensiv gelber Farbe. — Liefert bei vorsichtigem Kochen mit viel Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat 2-Acetyl-7,8-diacetoxo-phthalazon-(1).



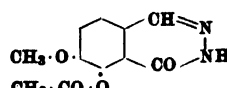
8-Oxy-7-methoxy-phthalazon-(1), Noropiazon-monomethyläther $C_9H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Opiazonsäuresemicarbazol (Bd. X, S. 994) mit konz. Salzsäure (LIEBERMANN, B. 29, 178). Aus 7,8-Dimethoxy-phthalazon-(1) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 110—120° oder 2—3-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure sowie beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150° (JACOBSON, B. 27, 1420). — Nadeln (aus Wasser). F: 225° (L.), 226° (J.). Sehr schwer löslich in Ligroin, Äther und Benzol, leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig; löslich in Alkalilauge mit gelblicher Farbe (J.). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung zunächst eine blaue, dann eine grüne Färbung (J.).



7,8-Dimethoxy-phthalazon-(1), Opiazon $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2$ B.

Aus Opiazonsäure, Hydrazinsulfat und Natriumacetat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, B. 26, 532). Beim Kochen von Opiazonsäuresemicarbazol mit Eisessig (L., B. 29, 178). — Nadeln mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 166° (L., B.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig (L., B.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,76) auf 120—130° 7,8-Dioxy-phthalazon-(1), mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° 2-Methyl-7,8-dioxy-phthalazon-(1) (JACOBSON, B. 27, 1421). Liefert beim Erhitzen mit 1 Tl. Phosphorpentachlorid und 1 Tl. Phosphoroxychlorid auf ca. 125° 1,1-Dichlor-7,8-dimethoxy-1,2-dihydro-phthalazin (Bd. XXIII, S. 484) (L., B.; J., B. 27, 1425). Beim Erhitzen mit Methyljodid in konz. Alkalilauge und wiederholtem Abdampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 120—130° entsteht 2-Methyl-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) (J., B. 27, 1418). Erhitzt man mit Benzylchlorid im Rohr auf 140—150°, so entsteht 2-Benzyl-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) (J., B. 27, 1419). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man N-Acetyl-opiazon (L., B.).

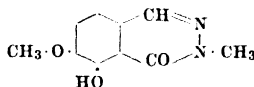
7-Methoxy-8-acetoxo-phthalazon-(1), O-Acetyl-noropiazon-methyläther $C_{11}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 8-Oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat und nachfolgenden vorsichtigen Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 195—200° (JACOBSON, B. 27, 1421). — Prismen (aus Eisessig).



F: 209—210°. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und siedendem Wasser.

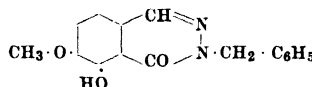
2 - Methyl - 7.8 - dioxy - phthalazon - (1), N - Methyl - noropiazon $C_9H_8O_3N_2 = (HO)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} \text{CH:N} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 7.8-Dimethoxy-phthalazon-(1) mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (JACOBSON, *B.* 27, 1422). — Nadeln (aus Alkohol). F: 310°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

2-Methyl-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1), N-Methyl-noropiazon-monomethyläther $C_{10}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7.8-Dimethoxy-phthalazon-(1) beim Erhitzen mit Methyljodid und konz. Alkalilauge und wiederholten Abdampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120—130° (JACOBSON, *B.* 27, 1418). — Nadeln. F: 144°. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.



2 - Phenyl - 7.8 - dimethoxy - phthalazon - (1), N - Phenyl - opiazon $C_{16}H_{14}O_3N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} \text{CH:N} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus Opiansäure (Bd. X, S. 990), 1 Mol salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Mol Natriumacetat in heißer wäßriger Lösung (LIEBERMANN, *B.* 19, 764). Aus Opiansäure-anil (Bd. XII, S. 540) und 1 Mol Phenylhydrazin in Benzol auf dem Wasserbad (ORT, *M.* 26, 345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (L.). Leicht löslich in heißem Alkohol (L.). Unlöslich in Alkalilaugen; löslich in kalter rauchender Salzsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zersetzt sich nicht beim Erhitzen auf 130° (L.).

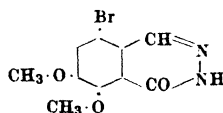
2-Benzyl-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1), N-Benzyl-noropiazon-monomethyläther $C_{16}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 7.8-Dimethoxy-phthalazon-(1) mit Benzylchlorid im Rohr auf 140—150° (JACOBSON, *B.* 27, 1419). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 199—200°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol und Äther. Löslich in Alkalilaugen. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.



2 - Acetyl - 7.8 - dimethoxy - phthalazon - (1), N - Acetyl - opiazon $C_{12}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} \text{CH:N} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von 7.8-Dimethoxy-phthalazon-(1) mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* 26, 533). — Nadeln (aus Benzol). F: 158° bis 159°.

2-Acetyl-7.8-diacetoxy-phthalazon-(1), O.O.N-Triacetyl-noropiazon $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (CH_3 \cdot \text{CO} \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} \text{CH:N} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Bei vorsichtigem Kochen von 7.8-Dioxy-phthalazon-(1) mit viel Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat (JACOBSON, *B.* 27, 1422). — Prismen (aus Benzol). F: 184—186°. Löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser.

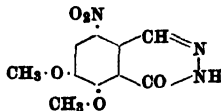
5 - Brom - 7.8 - dimethoxy - phthalazon - (1), Bromopiazon $C_{10}H_6O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bromopiansäure (Bd. X, S. 995), Hydrazinsulfat und Natriumacetat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (BISTRZYCKI, FYNN, *B.* 31, 925). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.



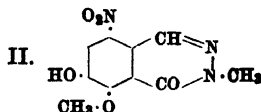
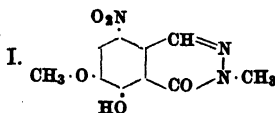
2 - Phenyl - 5 - brom - 7.8 - dimethoxy - phthalazon - (1), N - Phenyl - bromopiazon $C_{16}H_{13}O_3N_2Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6HBr \begin{smallmatrix} \text{CH:N} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von Bromopiansäure mit Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (TUST, *B.* 25, 1999). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

2 - Acetyl - 5 - brom - 7.8 - dimethoxy - phthalazon - (1), N - Acetyl - bromopiazon $C_{12}H_{11}O_4N_2Br = (CH_3 \cdot O)_2C_6HBr \begin{smallmatrix} \text{CH:N} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5-Brom-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1) mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, FYNN, *B.* 31, 925). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 173°.

5-Nitro-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1), Nitroopiason $C_{10}H_8O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Nitroopiasonsäure (Bd. X, S. 996), Hydrazinsulfat und Natriumacetat in siedendem Wasser (JACOBSON, B. 27, 1423). Aus 7.8-Dimethoxy-phthalazon-(1) und Salpeterschwefelsäure (J.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 248° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 150° 2-Methyl-5-nitro-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) und 2-Methyl-5-nitro-7-oxy-8-methoxy-phthalazon-(1). — $KC_{10}H_8O_5N_3$. Rot. Löslich in Wasser. Wird durch längeres Behandeln mit Wasser oder Alkohol zersetzt.

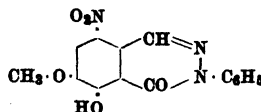


2-Methyl-5-nitro-8(oder 7)-oxy-7(oder 8)-methoxy-phthalazon-(1) $C_{11}H_{10}O_5N_3$, Formel I oder II. B. Neben 2-Methyl-5-nitro-7(oder 8)-oxy-8(oder 7)-methoxy-phthalazon-(1) beim Erhitzen von 5-Nitro-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 150° (JACOBSON, B. 27, 1424). — Rote Nadeln. Zersetzt sich bei 286°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine grünlichbraune Färbung. — $KC_{11}H_{10}O_5N_3$. Krystalle (aus Wasser).



2-Methyl-5-nitro-7(oder 8)-oxy-8(oder 7)-methoxy-phthalazon-(1) $C_{11}H_{10}O_5N_3$, Formel II oder I. B. s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Gelbe Prismen. F: 186° (JACOBSON, B. 27, 1424). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwerer in heißem Wasser, Benzol und Ligroin, unlöslich in Aceton. Löslich in Alkaliläugen. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelgrüne Färbung.

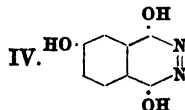
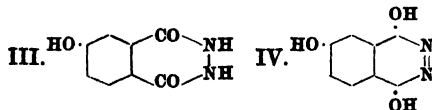
2-Phenyl-5-nitro-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1), N-Phenyl-nitronoropiason-monomethyläther $C_{15}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 3-Nitro-8-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 392) mit Eisessig (ELBEL, B. 19, 2309). Bei kurzem Kochen von 2-Phenyl-5-nitro-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1) mit alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, B. 19, 2277). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig + Alkohol). F: 191° (L.; E.). Löslich in verd. Kalilauge mit gelbroter Farbe (E.). — $KC_{15}H_{11}O_5N_3$. Orangerote Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (E.).



2-Phenyl-5-nitro-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1), N-Phenyl-nitroopiason $C_{16}H_{13}O_5N_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2) \begin{matrix} CH:N \\ CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus 3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 393) durch Kochen mit Eisessig oder durch Einw. von konz. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure in der Kälte (LIEBERMANN, B. 19, 765). — Gelbe Nadeln. F: 173° (L., B. 19, 765). Unlöslich in Alkaliläugen; löslich in heißer rauchender Salzsäure; ist beständig beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder konz. Schwefelsäure auf 130° oder mit Phosphorpentachlorid auf 160° (L., B. 19, 765). — Bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 2-Phenyl-5-nitro-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) (L., B. 19, 2277).

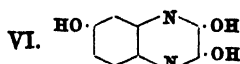
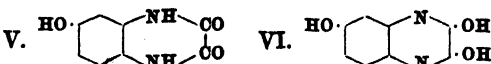
2. 6-Oxy-1.4-dioxo-tetrahydro-phthalazin bzw. 1.4.6-Trioxo-phthalazin

$C_8H_6O_4N_2$, Formel III bzw. IV bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Diazotieren von 6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung und nachfolgenden Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad (CURTIS, HOSCH, J. pr. [2] 76, 325). — Gelbliches, amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure.



3. 6-Oxy-2.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin bzw. 2.3.6-Trioxo-chinoxalin $C_8H_6O_4N_2$, Formel V bzw. VI, bzw. weitere desmotrope Formen.

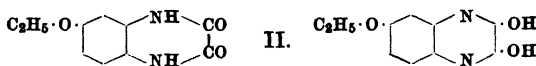
B. Beim Erhitzen von 6-Äthoxy-2.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin mit konz. Salzsäure auf 180° (AUTENRIETH, HINSBERG, B.



25, 500). — Mikroskopische Nadeln. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die alkal. Lösung ist hellgelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

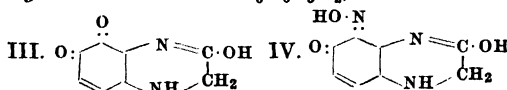
6-Äthoxy-2.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin bzw. **2.3-Dioxy-6-äthoxy-chinoxalin**

$C_{10}H_{10}O_3N_2$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von oxalsäurem 3.4-Diamino-phenol-äthyläther auf 150–160° oder beim Schmelzen von 3.4-Diamino-phenol-äthyläther mit überschüssiger Oxalsäure bei 160° (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* 25, 500). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.



4. 3-Oxy-5.6-dioxo-1.2.5.6-tetrahydro-chinoxalin $C_8H_6O_3N_2$, Formel III.

3-Oxy-6-oxo-5-oximino-1.2.5.6-tetrahydro-chinoxalin $C_8H_6O_3N_2$, Formel IV, ist desmotrop mit 3.6-Dioxo-5-oximino-1.2.3.4.5.6-hexahydro-chinoxalin, Bd. XXIV, S. 495.



3. 4-Oxy-2.5-dioxo-4-phenyl-imidazolidin, 5-Oxy-5-phenyl-hydantoin

$C_9H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} (HO)(C_6H_5)C \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot NH \end{array} > CO$. *B.* Aus 5-Brom-5-phenyl-hydantoin durch Einw. von heißem Wasser (GABRIEL, *A.* 350, 119). Aus 5-Amino-5-phenyl-hydantoin beim Kochen mit Wasser (G., *A.* 350, 121). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 160° in Benzoylameisensäure, wenig Benzoesäure, Ammoniak und Kohlendioxyd. Gibt beim gelinden Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig wieder 5-Brom-5-phenyl-hydantoin. Beim Erhitzen mit 5-Phenyl-hydantoin auf 160° oder in wäßr. Lösung, in Chlorwasserstoff-Eisessig oder in Bromwasserstoff-Eisessig auf dem Wasserbad entsteht Diphenylisoallitursäure $HN \begin{array}{c} CO \cdot N \text{---} (C_6H_5)C \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array} > CO$ (Syst. No. 3774).

1-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-4-phenyl-imidazolidin, 3-Methyl-5-oxy-5-phenyl-hydantoin $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} (HO)(C_6H_5)C \text{---} NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot N(CH_3) \end{array} > CO$. *B.* Man erwärmt 3-Methyl-5-phenyl-hydantoin mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad, dampft die Lösung ein und kocht den Rückstand mit Wasser (GABRIEL, *A.* 350, 122). — Tafeln. F: 128–129°.

3-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-4-phenyl-imidazolidin, 1-Methyl-5-oxy-5-phenyl-hydantoin $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} (HO)(C_6H_5)C \cdot N(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \text{---} NH \end{array} > CO$. *B.* Man erhitzt 1-Methyl-5-phenyl-hydantoin mit Brom in Eisessig auf 100°, dampft die Lösung ein und behandelt den erhaltenen Sirup mit siedendem Wasser (GABRIEL, *A.* 350, 124). — Nadeln (aus Wasser). F: 167–168°.

4. 2.5-Dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin („Tyrosinhydantoin“) $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot NH \end{array} > CO$.

a) Linksdrehende Form, l-5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ OC \cdot NH \end{array} > CO$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Wurde aus dem Harn von Kaninchen nach dem Verfüttern großer Mengen l-Tyrosin erhalten; man kocht den eingedampften Harn mit Salzsäure und extrahiert ihn mit Äther (BLENDERMANN, *H.* 3, 253; vgl. LIPPICH, *B.* 41, 2974; DAKIN, *J. biol. Chem.* 8 [1910], 27; *C.* 1910 II, 990). Beim Kochen von akt. α -Ureido- β -[4-oxy-phenyl]-propionsäure (Bd. XIV, S. 615) mit verd. Schwefelsäure (L., *B.* 41, 2983; vgl. D., *Am.* 44 [1910], 55). — Nadeln. F: 242° (im geschlossenen Capillarrohr) (L., *B.* 41, 2983), 275–280° (Zers.) (B.), 259–262° (unkorr.) (D., *Am.* 44 [1910], 56). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in

Ammoniak; sehr schwer löslich in verd. Mineralsäuren (B.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr in Kohlendioxyd, Ammoniak und Tyrosin (B.). Die wäBr. Lösung wird mit MILLONS Reagens rot (B.).

Akt. 1-Phenyl-2.5-dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, akt. 3-Phenyl-5-[4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{16}H_{14}O_3N_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \end{array} \text{CO. B. Aus akt.}$$

α -[ω -Phenyl-ureido]- β -[4-oxy-phenyl]-propionsäure (Bd. XIV, S. 615) durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PAAL, ZITELMANN, B. 36, 3345). — Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Geht beim Behandeln mit Natronlauge oder Barytwasser in α -[ω -Phenyl-ureido]- β -[4-oxy-phenyl]-propionsäure über.

Akt. 1-Carboxymethyl-2.5-dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, akt. 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) $C_{15}H_{12}O_3N_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \text{---} \end{array} \text{CO. Zur Konstitution vgl. JOHNSON, HAHN, Am. Soc. 39 [1917], 1258. — B. Aus l-Tyrosin und Carbonyl-glycinäthylester in verd. Natronlauge (MOREL, C. r. 143, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (Zers.) (M.). — Wird mit MILLONS Reagens rot (M.).$$

b) **Inaktive Form, dl-5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin** $C_{10}H_{10}O_3N_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \text{---} \end{array} \text{CO. B. Beim Behandeln von dl-Tyrosin mit Kaliumcyanat in siedendem Wasser und nachfolgenden Kochen der Lösung mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (DAKIN, J. biol. Chem. 8 [1910], 27; C. 1910 II, 990; Am. 44 [1910], 56; vgl. a. LIPPICH, B. 41, 2973). — Prismen. F: 258—260° (unkorr.) (D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in Natronlauge (D.).$$

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_3N_2$.

1. **Rechtsdrehendes 3.6-Dioxo-2-[4-oxy-benzyl]-piperazin, Lactam des N-Glycyl-l-tyrosins** $C_{11}H_{12}O_3N_2 = \text{HN} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \\ \text{CH}_2 \text{---} \end{array} \text{CO} > \text{NH. B. Beim Aufbewahren von N-Chloracetyl-[l-tyrosin]-äthylester mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei 0° (E. FISCHER, SCHRAUTH, A. 354, 28). Aus Seidenfibroin durch Hydrolyse mit Salzsäure (E. F., ABDERHALDEN, B. 39, 2316). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 295° (Zers.; korr.) (E. F., SCH.). Löslich in ca. 50—60 Tln. heißem Wasser; leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Alkalilaugen; löslich in ca. 50 Tln. wäBr. Ammoniak (E. F., SCH.). [α] D^{20}_D : +126,4° (in wäBr. Ammoniak) (E. F., SCH.; vgl. E. F., A.). — Gibt beim Aufbewahren mit verd. Natronlauge bei 37° (nicht rein erhaltenes) N-[l-Tyrosyl]-glycin und wenig N-Glycyl-l-tyrosin (E. F., SCH.). Beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure entstehen l-Tyrosin und Glykokoll (E. F., A.).$

2. **2.5-Dioxo-4-[α -oxy- β -phenyl-äthyl]-imidazolidin, 5-[α -Oxy- β -phenyl-äthyl]-hydantoin** $C_{11}H_{12}O_3N_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \text{---} \end{array} \text{CO. B. Aus}$$

2.5-Dioxo-4-[β -brom- α -oxy- β -phenyl-äthyl]-imidazolidin, 5-[β -Brom- α -oxy- β -phenyl-äthyl]-hydantoin $C_{11}H_{11}O_3N_2\text{Br} =$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \text{---} \end{array} \text{CO. B. Aus beiden Formen des 5-Styryl-hydantoin und Brom in wäBriger oder wäBrig-alkoholischer Lösung (PINNER, SPILKER, B. 22, 694). Beim Kochen von [5-Styryl-hydantoin]-dibromid mit Wasser (P., SP.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 223° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit der äquivalenten Menge wäBr. Natronlauge 5-Phenacetyl-hydantoin (Bd. XXIV, S. 496).$$

Äthyläther $C_{13}H_{14}O_3N_2\text{Br} =$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \text{---} \end{array} \text{CO. B. Aus 5-Styryl-hydantoin und Brom in absol. Alkohol (PINNER, SPILKER, B. 22, 695). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser.$$

6. 3,6-Dioxo-2-isobutyl-5-[4-oxy-benzyl]-piperazin, Lactam des N-Leucyl-l-tyrosins $C_{15}H_{20}O_3N_2 = HN < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \\ CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von N-[α -Brom-isocapronyl]-l-tyrosin (Bd. XIV, S. 614) mit 25%igem Ammoniak auf 100°, neben N-Leucyl-l-tyrosin (E. FISCHER, *B.* 37, 2498). Man behandelt [l-Tyrosin]-äthylester mit racem. α -Brom-isocapronylchlorid in Chloroform und erhitzt den erhaltenen öligen Äthylester mit alkoh. Ammoniak auf 100° (E. F.). — Nadeln mit 1 H₂O (aus 50%iger Essigsäure oder Wasser). F: ca. 310° (Zers.; korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, ziemlich schwer in heißem Wasser, schwer in Äther. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge. Ist indifferent gegen verd. Mineralsäuren. — Gibt die MILLONsche Reaktion.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

1. 3,5-Dioxo-4-[4-oxy-benzal]-pyrazolidin $C_{10}H_8O_3N_2 =$
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{OC} \cdot NH \cdot NH \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-3,5-dioxo-4-anisal-pyrazolidin $C_{17}H_{14}O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{smallmatrix}$ *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin mit überschüssigem Anisaldehyd (ASHER, *B.* 30, 1018). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 246°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_3N_2$.

1. 5-Oxo-3-methyl-4-[3,4-dioxy-benzal]- Δ^2 -pyrazolin, 3-Methyl-4-[3,4-dioxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-3-methyl-4-vanillal-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}O_3N_2 =$
 $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix}$ *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Vanillin auf 140° (TAMBOR, *B.* 33, 867). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol), rote Prismen (aus Äther). F: 169°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

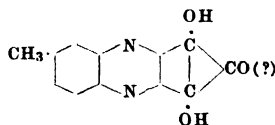
1-Phenyl-3-methyl-4-veratral-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{18}O_3N_2 =$
 $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix}$ *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-vanillal-pyrazolon-(5) und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (TAMBOR, *B.* 33, 868). — Ziegelrote Nadeln (aus Methanol). F: 160°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

1-Phenyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{18}O_4N_2 =$
 $(CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix}$ Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 143° bis 144° (TAMBOR, *B.* 33, 867).

2. 2,5-Dioxo-4-[α -oxy- β -phenyl-vinyl]-imidazolidin, 5-[α -Oxy- β -phenyl-vinyl]-hydantoin $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot CH : C(OH) \cdot HC \cdot NH \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot NH \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 5-Phenacetyl-hydantoin, Bd. XXIV, S. 496.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

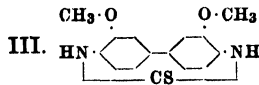
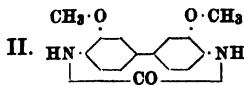
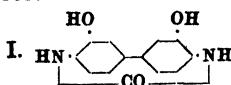
1. Oxy-oxo-Verbindung $C_{12}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Krokonsäure (Bd. VIII, S. 488) und den Salzen des 3,4-Diamino-toluols in wäßr. Lösung (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 776). — Grünlich-schillernde Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit brauner Farbe. — $K_2C_{12}H_8O_3N_2$ (bei 140°). Schwarze Nadeln.



2. N,N'-Carbonyl-3,3'-dioxy-benzidin $C_{13}H_{10}O_3N_2$, Formel I.

N,N'-Carbonyl-o-dianisidin $C_{18}H_{14}O_3N_2$, Formel II. Vgl. hierzu Bd. XIII, S. 808.

N,N'-Thiocarbonyl-o-dianisidin $C_{18}H_{14}O_2N_2S$, Formel III. Vgl. hierzu Bd. XIII, S. 809.



3. 4,5-Dioxy-2-oxo-4,5-diphenyl-imidazolidin, 4,5-Dioxy-4,5-diphenyl-imidazolidon-(2) $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix} (HO)(C_6H_5)C \cdot NH \\ (HO)(C_6H_5)C \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Aus 4,5-Diphenyl-imid-

azol-(2) und konz. Salpetersäure in Eisessig unter Eiskühlung (BILTZ, A. 368, 173). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170° (B., A. 368, 174). Löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig unter Zersetzung, schwer oder sehr schwer in Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin und Essigester; unlöslich in wäßr. Alkalilauge (B., A. 368, 174). — Gibt beim langsamen Erhitzen für sich auf 220° Benzil und Diphenylacetylendiurein (Syst. No. 4144) (B., A. 368, 175). Diphenylacetylendiurein bildet sich auch bei der Einw. von Harnstoff in alkoholisch-wäßriger Salzsäure (B., A. 368, 250). Beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge entsteht 5,5-Diphenyl-hydantoin (Bd. XXIV, S. 410) (B., B. 41, 1385; A. 368, 175). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Gegenwart von wenig verd. Salpetersäure oder durch Einw. von Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung bei ca. —5° erhält man krystallalkoholhaltiges 4,5-Diäthoxy-4,5-diphenyl-imidazolidon-(2) vom Zersetzungspunkt 230° bis 232° (B., A. 368, 187). Liefert beim Kochen mit 3,4-Diamino-toluol-hydrochlorid in alkoholisch-wäßriger Salzsäure 6-Methyl-2,3-diphenyl-chinoxalin (B., A. 368, 260).

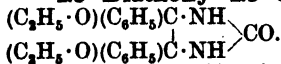
4,5-Dimethoxy-4,5-diphenyl-imidazolidon-(2) $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{matrix} (CH_3 \cdot O)(C_6H_5)C \cdot NH \\ (CH_3 \cdot O)(C_6H_5)C \cdot NH \end{matrix} > CO$.

a) Bei ca. 115° sich zersetzende Form („syn-Form“). B. Aus der bei ca. 118° sich zersetzenden methylalkoholhaltigen Form durch Einw. von Alkohol bei Zimmertemperatur (BILTZ, A. 368, 196). — Prismen. Zersetzt sich bei ca. 115° unter Bildung von 5-Methoxy-4,5-diphenyl-imidazol-(2) (S. 42). Geht beim Behandeln mit Methanol bei Zimmertemperatur in die bei ca. 118° sich zersetzende methylalkoholhaltige Form über.

b) Bei ca. 118° sich zersetzende krystallmethylalkoholhaltige Form (krystallmethylalkoholhaltige „syn-Form“). B. Aus 4,5-Diphenyl-imidazolidon-(2) und Brom in Methanol unter Kühlung (BILTZ, A. 368, 195). Beim Behandeln von bei ca. 93° sich zersetzendem krystallalkoholhaltigem 4,5-Diäthoxy-4,5-diphenyl-imidazolidon-(2) (S. 73) mit Methanol bei Zimmertemperatur (B., A. 368, 180). — Krystalle mit 1 CH_3O . Zersetzt sich bei ca. 118° unter Bildung von 5-Methoxy-4,5-diphenyl-imidazol-(2) (S. 42) (B., A. 368, 195). Geht beim Behandeln mit Äther in die bei 217° unter Zersetzung schmelzende Form über (B., A. 368, 199). Beim Umkrystallisieren aus Methanol entsteht die bei 214—215° sich zersetzende methylalkoholhaltige Form (B., A. 368, 197). Liefert beim Behandeln mit Alkohol bei Zimmertemperatur die bei ca. 115° sich zersetzende Form, beim Krystallisieren aus siedendem Alkohol das bei 230—232° sich zersetzende alkoholhaltige 4,5-Diäthoxy-4,5-diphenyl-imidazolidon-(2) (B., A. 368, 196).

c) Bei 217° unter Zersetzung schmelzende Form („anti-Form“). B. Aus der bei ca. 214—215° sich zersetzenden methylalkoholhaltigen Form durch längeres Erhitzen im Vakuum auf 70—80° oder durch Umkrystallisieren aus Aceton (BILTZ, A. 368, 198). Beim Behandeln der bei ca. 118° sich zersetzenden methylalkoholhaltigen Form mit Äther (B., A. 368, 199). — Nadeln (aus Aceton). F: 217° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform. — Geht beim Behandeln mit Methanol in die bei ca. 214—215° sich zersetzende methylalkoholhaltige Form über.

d) Bei ca. 214—215° sich zersetzende krystallmethylalkoholhaltige Form (krystallmethylalkoholhaltige „anti-Form“). B. Beim Umkrystallisieren der bei ca. 118° sich zersetzenden methylalkoholhaltigen Form aus Methanol (BILTZ, A. 368, 197). Beim Behandeln der bei 217° unter Zersetzung schmelzenden Form mit Methanol (B., A. 368, 199). Beim Versetzen von 5-Äthoxy-4,5-diphenyl-imidazol-(2) (S. 42) mit Methanol und etwas verd. Salpetersäure (B., A. 368, 191). — Krystalle mit 1 CH_3O (aus Methanol). Zersetzt sich bei ca. 214—215°. — Geht durch längeres Erhitzen im Vakuum auf 70—80° oder durch Umkrystallisieren aus Aceton in die bei 217° sich zersetzende Form über. Liefert beim Kochen mit alkoh. Alkalilauge 5,5-Diphenyl-hydantoin.

4.5-Diäthoxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) $C_{19}H_{23}O_3N_2 =$ 

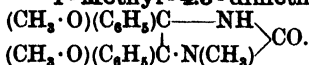
a) Bei ca. 93° sich zersetzende krystallalkoholhaltige Form (krystallalkoholhaltige „syn-Form“). B. Beim Behandeln eines Gemisches von 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) und absol. Alkohol mit Brom oder konz. Salpetersäure bei 40° (Biltz, A. 368, 177). Beim Aufbewahren der bei 230—232° sich zersetzenden alkoholhaltigen Form in Gegenwart von Spuren Säuredampf (B., A. 368, 184). — Prismen, Blättchen oder Tafeln mit $1C_2H_5O$. Zersetzt sich bei 93° unter Bildung von 5-Äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) (B., A. 368, 179). Geht beim Behandeln mit Äther in die bei ca. 224—225° sich zersetzende Form über (B., A. 368, 189). Durch Einw. von Methanol bei Zimmertemperatur entsteht das bei ca. 118° sich zersetzende methylalkoholhaltige 4.5-Dimethoxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) (B., A. 368, 180). Beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhält man die bei 230—232° sich zersetzende alkoholhaltige Form (B., A. 368, 181). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 5.5-Diphenyl-hydantoin (B., A. 368, 179). Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Benzil und Harnstoff gespalten (B., A. 368, 178). Durch Einw. von N-Methyl-harnstoff und siedender alkoholischer Salzsäure entsteht N-Methyl-diphenyl-acetylendiurein (Syst. No. 4144) (B., A. 368, 251).

b) Bei 224—225° sich zersetzende Form („anti-Form“). B. Beim Behandeln der bei ca. 93° sich zersetzenden alkoholhaltigen Form mit Äther (Biltz, A. 368, 189). Beim Erhitzen der bei 230—232° sich zersetzenden alkoholhaltigen Form im Vakuum auf 100° (B., A. 368, 188). — Krystalle (aus Äther), chloroformhaltige Prismen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 224—225° unter Bildung von 5-Äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit Alkohol die bei 230—232° sich zersetzende alkoholhaltige Form.

c) Bei 230—232° sich zersetzende krystallalkoholhaltige Form (krystallalkoholhaltige „anti-Form“). B. Beim Umkrystallisieren der bei ca. 93° sich zersetzenden alkoholhaltigen Form aus siedendem Alkohol (Biltz, A. 368, 181). Beim Behandeln der bei 224—225° sich zersetzenden Form mit Alkohol (B., A. 368, 189). Beim Krystallisieren von bei ca. 118° sich zersetzendem methylalkoholhaltigem 4.5-Dimethoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) aus siedendem Alkohol (B., A. 368, 196). Aus 4.5-Dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Gegenwart von wenig verd. Salpetersäure oder durch Einw. von Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung bei ca. —5° (B., A. 368, 187). Aus 5-Äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2), Alkohol und etwas verd. Salpetersäure (B., A. 368, 192). Aus 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) durch Einw. von Chlor in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol oder durch Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung (B., A. 368, 186). — Prismen mit $1C_2H_5O$. Zersetzt sich bei 230—232° (korr.) unter Bildung von 5-Äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) (B., A. 368, 183). 100 Tle. siedender Alkohol lösen ohne Zersetzung ca. 4,2 Tle. Substanz (B., A. 368, 183). — Beim Erhitzen im Vakuum auf 100° entsteht die bei ca. 224—225° sich zersetzende Form (B., A. 368, 188). Geht beim Aufbewahren in Gegenwart von Spuren Säuredampf in die bei ca. 93° sich zersetzende alkoholhaltige Form über (B., A. 368, 184). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 5.5-Diphenyl-hydantoin (B., A. 368, 183).

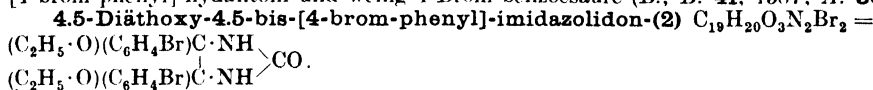
1-Methyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) $C_{18}H_{16}O_3N_2 =$

$(HO)(C_6H_5)C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO.} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO.} \end{array} (CH_3)C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO.} \end{array} (HO)(C_6H_5)C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO.} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO.} \end{array} (CH_3)C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO.} \end{array}$ B. Aus 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) und konz. Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (Biltz, A. 368, 201). — Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 150° unter Bildung von 3-Methyl-5.5-diphenyl-hydantoin (Bd. XXIV, S. 410) (B., A. 368, 201). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Aceton, schwer in Benzol und Chloroform; unlöslich in wäßr. Alkalilauge (B., A. 368, 201). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Alkalilauge 3-Methyl-5.5-diphenyl-hydantoin (B., A. 368, 202). Gibt beim Behandeln mit Alkohol und wenig verd. Salpetersäure 1-Methyl-5-äthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) (B., A. 368, 204). Liefert beim Kochen mit Harnstoff in alkoholisch-wässriger Salzsäure N-Methyl-diphenylacetylendiurein (Syst. No. 4144) (B., A. 368, 251).

1-Methyl-4.5-dimethoxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) $C_{18}H_{20}O_3N_2 =$ 

a) Bei 110° sich zersetzende Form („syn-Form“). B. Aus 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) bei Behandlung mit Brom in Methanol bei Zimmertemperatur (Biltz, A. 368, 202). — Krystalle. Zersetzt sich bei 110° unter Bildung von 1-Methyl-5-methoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2). Schwer löslich in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol. — Geht beim Umkrystallisieren aus Methanol in die bei 188° sich zersetzende Form über.

Eiskühlung (B., A. 368, 209). Beim Behandeln von 4.5-Dibrom-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidon-(2) mit Wasser (B., B. 41, 1757; A. 368, 211). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 160° unter Bildung von 4.4'-Dibrom-benzil, 4-Brom-benzoesäure und Bis-[4-brom-phenyl]-acetylendiurein (Syst. No. 4144) (B., A. 368, 210). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, sehr schwer in Äther, Ligroin und Benzol; unlöslich in Natronlauge (B., A. 368, 210). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig 4.4'-Dibrom-benzil (B., A. 368, 269). Gibt beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung N.N'-Bis-[4-brom-benzoyl]-harnstoff (B., A. 368, 268). Beim Kochen mit Eisessig erhält man Harnstoff, 4.4'-Dibrom-benzil und geringe Mengen Bis-[4-brom-phenyl]-acetylendiurein (B., A. 368, 210). Liefert beim Behandeln mit Alkohol in Gegenwart von konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Kältemischung krystallalkoholhaltiges, bei 121—122° sich zersetzendes 4.5-Diäthoxy-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidon-(2), das beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die bei 266—268° sich zersetzende Form übergeht (B., A. 368, 213, 268). Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge oder Natriumäthylat-Lösung 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin und wenig 4-Brom-benzoesäure (B., B. 41, 1387; A. 368, 270).



a) Bei 125—130° sich zersetzende Form („syn-Form“). B. Aus 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-imidazolon-(2), absol. Alkohol und Brom unter Eiskühlung (Biltz, A. 368, 212). Neben der bei 266—268° sich zersetzenden Form aus 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-imidazolon-(2), Alkohol und konz. Salpetersäure (B., A. 368, 216). — Krystalle. Zersetzt sich bei 125—130° (korr.) unter Bildung von (nicht rein erhaltenem) 5-Äthoxy-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolon-(2). Liefert beim Kochen mit Kaliumäthylat-Lösung 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin.

b) Bei 121—122° sich zersetzende krystallalkoholhaltige Form (krystallalkoholhaltige „syn-Form“). B. Aus 4.5-Dioxy-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidon-(2), Alkohol und konz. Salzsäure unter Kühlung mit Kältemischung (Biltz, A. 368, 213). — Tafeln mit 1 C_2H_5O . Zersetzt sich bei 121—122°. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Behandeln mit Äther in die bei 266—268° sich zersetzende Form über.

c) Bei 266—268° sich zersetzende Form („anti-Form“). B. Aus der bei 121—122° sich zersetzenden alkoholhaltigen Form beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Behandeln mit Äther (Biltz, A. 368, 214, 268). Beim Aufbewahren von 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-imidazolon-(2) mit Alkohol und Brom und nachfolgenden Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (B., A. 368, 215). Neben der bei 125—130° sich zersetzenden Form aus 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-imidazolon-(2), Alkohol und konz. Salpetersäure bei 40° (B., A. 368, 217). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 266—268° (korr.) (B., A. 368, 215). 100 Tle. siedender Alkohol lösen 1,2 Tle. Substanz; schwer löslich in Essigsäureanhydrid, sehr schwer in Benzol; die Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen (B., A. 368, 215). — Beim Kochen mit Eisessig entsteht 4.4'-Dibrom-benzil (B., A. 368, 216). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder Kaliumäthylat-Lösung 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin (B., A. 368, 216).

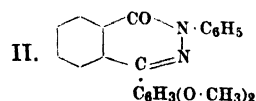
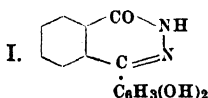
1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-thioimidazolidon-(2) $C_{17}H_{18}O_2N_2S =$
 $(HO)(C_6H_5)C \cdot N(CH_3) > CS.$ B. Beim Kochen von Benzil mit N.N'-Dimethyl-thioharnstoff in alkoh. Kalilauge (Biltz, B. 42, 1798). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 158° bis 159° unter Bildung von 1.3-Dimethyl-5.5-diphenyl-2-thio-hydantoin. Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform und Aceton, leicht in Eisessig, Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Ligroin und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 1.3-Dimethyl-5.5-diphenyl-2-thio-hydantoin.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3N_2$.

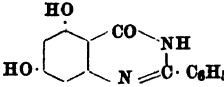
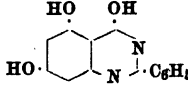
1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_3N_2$.

1. **4-Oxo-1-[3.4-dioxy-phenyl]-3.4-dihydro-phthalazin, 1-[3.4-Dioxy-phenyl]-phthalazon-(4)** $C_{14}H_{10}O_3N_2$, Formel I.

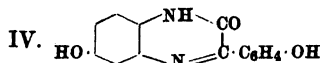
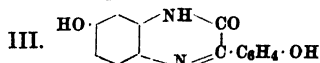
3-Phenyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-phthalazon-(4) $C_{23}H_{18}O_3N_2$, Formel II. B. Aus 2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure und Phenylhydrazin beim Kochen in Alkohol



(LAGODZINSKI, A. **342**, 98). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (L.), 197—197,5° (OLIVERIO, G. **64** [1934], 146). Unlöslich in Alkalilauge (L.).

2. **5,7-Dioxy-4-oxo-2-phenyl-3,4-dihydro-chinazolin, 5,7-Dioxy-2-phenyl-chinazolon-(4)** I.  II. 
bezw. **4,5,7-Trioxy-2-phenyl-chinazolin** $C_{14}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form. B. Aus 2,4,6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester beim Erwärmen mit 3 Mol Benzamidin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 297; vgl. MOORE, Soc. **85**, 165). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). Ziemlich leicht löslich in Pyridin, kaum löslich in Alkohol und Äther (P.).

3. **6(oder 7)-Oxy-3-oxo-2-[2-oxy-phenyl]-3,4-dihydro-chinoxalin, 6(oder 7)-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalon-(3)** $C_{14}H_{10}O_3N_2$, Formel III oder IV.



6(oder 7)-Äthoxy-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalon-(3) bezw. **3-Oxy-6(oder 7)-äthoxy-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalin** $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} NH \cdot CO \\ | \\ N = C \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$

bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} N : C \cdot OH \\ | \\ N : C \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$. B. Aus 2-Oxy-benzoylameisensäure und salzsaurem 3,4-Diamino-phenetol beim Kochen in Wasser (MARCHELEWSKI, SOSNOWSKI, B. **34**, 2298). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 242—243°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, löslich in siedendem Chloroform, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Benzol; leicht löslich in Alkalilauge, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelrotbrauner Farbe.

2. **2-Oxo-4,5-bis-[4-oxy-phenyl]- Δ^4 -imidazolin, 4,5-Bis-[4-oxy-phenyl]-imidazolon-(2)** $C_{15}H_{11}O_3N_2 = \begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \\ | \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \end{matrix} > CO$.

4,5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazolon-(2) $C_{17}H_{15}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \\ | \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \end{matrix} > CO$

bezw. desmotrope Oxy-Form. B. Aus 4,4'-Dimethoxy-benzoin und Harnstoff beim Erhitzen in alkoh. Lösung im Rohr auf 210—215° (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, A. **284**, 25) oder beim Kochen in Eisessig (BILTZ, STELLBAUM, A. **339**, 265). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 284° (B., Str.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Aceton, sehr schwer in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin (B., Str.; A., SCH.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung (A., SCH.).

4,5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazolthion-(2) bezw. **2-Mercapto-4,5-bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazol** $C_{17}H_{15}O_3N_2S = \begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \\ | \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \end{matrix} > CS$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot N = \begin{matrix} C \cdot SH \\ | \\ C \cdot NH \end{matrix}$. B. Aus 4,4'-Dimethoxy-benzoin und Thioharnstoff in Alkohol beim Erhitzen unter Druck auf 210—215° (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, A. **284**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 280°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung.

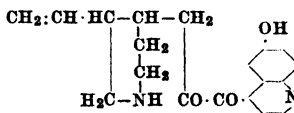
3. **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{19}H_{20}O_3N_2$.

1. **4-Methyl-3(bezw. 5)-phenyl-3(bezw. 5)-[α -oxy- α -phenyl-acetonyl]-pyrazolidon-(5 bezw. 3)** $C_{19}H_{20}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \text{---} C(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{matrix}$

4-Methyl-1,5-diphenyl-5-[α -oxy- α -phenyl-acetonyl]-pyrazolidon-(3) $C_{23}H_{24}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \text{---} C(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus β , γ -Oxido- α -methyl- β , γ -diphenyl-

γ -acetyl-buttersäure (Bd. XVIII, S. 443) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in wenig Alkohol unter Druck auf 100° (JAPP, MICHIE, Soc. **83**, 296). — Prismen (aus Benzol). F: 212° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in starker Salzsäure und Natronlauge.

2. β - γ -Dioxy- α -[3-vinyl-piperidyl-(4)]- γ -[6-oxy-chinoly-(4)]-propan $C_{19}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.



γ -Oxo- β -oximino- α -[3-vinyl-piperidyl-(4)]- γ -[6-methoxy-chinoly-(4)]-propan, Isonitrosochinotoxin $C_{20}H_{22}O_3N_3 = HNC_6H_4(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)N$. B. Durch Einw. von 1 Mol Amylnitrit auf 1 Mol Chinotoxin (S. 39) in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat-Lösung bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3234; vgl. ROHDE, SCHWAB, B. 38, 315). — Gelbliche Warzen (aus Benzol). F: 168—170° (v. M., R., F.), 166—167° (bei langsamem Erhitzen) (R., SCH.). Gibt mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol Purpurfärbung (v. M., R., F.). — $C_{20}H_{22}O_3N_3 + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 244° (v. M., R., F.). Wird durch Natriumacetat nicht zersetzt; gibt keine Farbreaktion mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol (v. M., R., F.). — $C_{20}H_{22}O_3N_3 + HI$. Bräunliche Blätter (aus Methanol), die über konz. Schwefelsäure zu einem gelben Pulver zerfallen. F: 102—105°; die wiedererstarrte Verbindung schmilzt erst bei 217° (R., SCH.). Leicht löslich in Aceton (R., SCH.). — Acetat $C_{20}H_{22}O_3N_3 + C_2H_4O_2$. Krystallinischer Niederschlag (v. M., R., F.).

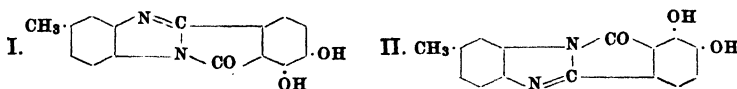
Isonitrosomethylchinotoxin $C_{21}H_{24}O_3N_3 = CH_3 \cdot NC_6H_4(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)N$. B. Beim Behandeln von N-Methyl-chinotoxin (S. 40) mit Natriumäthylat-Lösung und Amylnitrit (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3237). Neben seinem Jodmethylat bei der Einw. von Methyljodid auf Isonitrosochinotoxin in Chloroform (ROHDE, SCHWAB, B. 38, 319, 320; vgl. v. M., R., F., B. 33, 3236). — Keilförmige, benzolhaltige Krystalle (aus Benzol); wird durch Erhitzen mit Petroläther und dann mit Ligroin auf 100° benzolfrei (R., SCH., B. 38, 318). Die benzolhaltige Verbindung schmilzt bei 69—71° unter Abspaltung von Benzol, die benzolfreie bei 156° (R., SCH.). — $C_{21}H_{24}O_3N_3 + HI$. Gelbe Warzen (aus Alkohol). F: 207° (R., SCH.). Leicht löslich in Aceton. — Nitrat. Krystalle. F: 175° (v. M., R., F.).

Isonitrosomethylchinotoxin - hydroxymethylat $C_{22}H_{26}O_4N_3 = (HO)(CH_2)_2NC_6H_4(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)N$. — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N_3 \cdot I$. B. Neben Isonitrosomethylchinotoxin bei der Einw. von Methyljodid auf Isonitrosochinotoxin in Chloroform (ROHDE, SCHWAB, B. 38, 319; vgl. v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3236). Beim Behandeln von Isonitrosomethylchinotoxin mit Methyljodid in Chloroform (v. M., R., F., B. 33, 3236; R., SCH., B. 38, 318). Nadeln oder Warzen (aus Alkohol); die Nadeln gehen beim Aufbewahren in die letztgenannte Form über (R., SCH.). F: 163° (Zers.) (R., SCH.). Unlöslich in Aceton (R., SCH.).

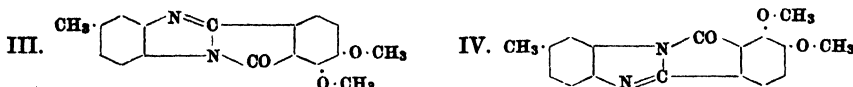
Nitrosoisonitrosochinotoxin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = ON \cdot NC_6H_4(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)N$. B. Neben N-Nitroso-chinotoxin beim Behandeln einer Lösung von Chinotoxin (S. 39) in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, B. 33, 3231). — Prismen (aus Alkohol). F: 186°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

1. Lactam der 5,6-Dioxy-2-[5 (bzw. 6)-methyl-benzimidazyl-(2)]-benzoesäure $C_{15}H_{10}O_3N_2$, Formel I oder II.



Lactam der 5,6-Dimethoxy-2-[5 (bzw. 6)-methyl-benzimidazyl-(2)]-benzoesäure $C_{17}H_{14}O_5N_2$, Formel III oder IV. B. Aus 5,6-Dimethoxy-2-[5(bzw. 6)-methyl-benz-

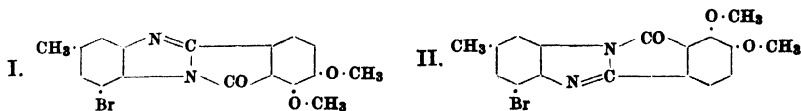


imidazyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3691) beim Kochen mit Acetanhydrid (BISTRZYCKI, B. 24, 629). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 228° (B.). Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (B.). Die Lösung in Benzol fluoresciert grün (B.). Löst sich in

konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in heißer Lösung die Verbindung $C_{17}H_{18}O_3N_2$ (s. u.) (B., CYBULSKI, B. 25, 1990). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 5.6-Dimethoxy-2-[5(bzw. 6)-methyl-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure, mit wenig Alkohol in Gegenwart von sehr wenig Alkali den entsprechenden Ester (B., C.).

Verbindung $C_{17}H_{18}O_3N_2$. B. Aus der vorangehenden Verbindung bei der Reduktion mit Zinkstaub in Lösung in der Wärme (BYSTRZYCKI, CYBULSKI, B. 25, 1990). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 248°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Lactam der 5.6-Dimethoxy-2-[7-brom-5-methyl (bzw. 4-brom-6-methyl)-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure $C_{17}H_{18}O_3N_2Br$, Formel I oder II. B. Aus 5.6-Di-



methoxy-2-[7-brom-5-methyl-(bzw. 4-brom-6-methyl)-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3691) beim Kochen mit Acetanhydrid (BISTRZYCKI, CYBULSKI, B. 25, 1986). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 212–213°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3N_2$.

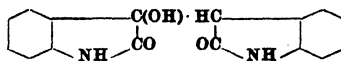
1. 3-Oxo-2.5-bis-[4-oxy-phenyl]-dihydropyrazin bzw. 3-Oxy-2.5-bis-[4-oxy-phenyl]-pyrazin $C_{16}H_{12}O_3N_2 = HN<\begin{smallmatrix} CO \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) \\ C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH \end{smallmatrix}>N$ bzw. $N<\begin{smallmatrix} C(OH) \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) \\ C(C_6H_4 \cdot OH) = CH \end{smallmatrix}>N$.

3-Oxo-2.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-dihydropyrazin (?) bzw. 3-Oxy-2.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin (?) $C_{16}H_{16}O_3N_2 = HN<\begin{smallmatrix} CO \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH \end{smallmatrix}>N$ (?) bzw. $N<\begin{smallmatrix} C(OH) \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) = CH \end{smallmatrix}>N$ (?). B. Aus Anisaldehydcyanhydrin bei der Einw. von gut gekühlter ätherischer Salzsäure unter Ausschluß von Feuchtigkeit (McCOMBIE, PARRY, Soc. 95, 588). — Krystalle (aus Benzol). F: 217°. Löslich in Benzol und Methanol, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — $C_{16}H_{16}O_3N_2 + HCl$. Gelbliche Tafeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 223° (Zers.). Verliert an der Luft, rascher bei 150°, den Chlorwasserstoff. — Pikrat $C_{16}H_{16}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe, grün fluoreszierende Krystalle mit $2C_6H_4O_2$ (aus Eisessig), die Lösungsmittelhaltig bei 131°, lösungsmittelfrei bei 183° schmelzen.

2. 2'-Oxo-2-äthyl-3-[2.4-dioxy-phenyl]-chinoxalin, 3-[2.4-Dioxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalin $C_{16}H_{12}O_3N_2$, Formel III.

3-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalin $C_{18}H_{16}O_3N_2$, Formel IV. B. Aus Methyl-[2.4-dimethoxy-phenyl]-triketon in Alkohol durch Einw. von salzsaurem o-Phenylendiamin in Natriumacetat-Lösung (SACHS, HEROLD, B. 40, 2727). — III. IV. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

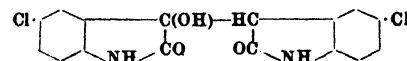
3. 3-Oxy-2.2'-dioxo-diindolinyll-(3.3'), Di-lactam der α,β -Bis-[2-amino-phenyl]-äpfelsäure, Isatan (Hydrindin) $C_{16}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. Die unter dem Namen Isatan beschriebene Verbindung ist von WAHL, HANSEN, C. r. 178 [1924], 394; H., A. ch. [10] 1 [1924], 128, 132; W., Bl. [5] 2 [1935], 1239 als 3-Oxy-2.2'-dioxo-diindolinyll-(3.3') erkannt worden (vgl. a. LERREVE, Bl. [4] 19 [1916], 116). Die von ERDMANN als Isatyd bezeichnete Verbindung ist von W., H., C. r. 178 [1924], 395; H., A. ch. [10] 1 [1924], 123, 133 als Isatan identifiziert worden; ebenso



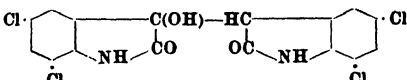
¹⁾ Zur Konstitution vgl. die im Artikel 3-Oxo-2.5-diphenyl-dihydropyrazin (Bd. XXIV, S. 224) angeführte Literatur.

wurde von SANDER, *B.* 58 [1925], 820 nachgewiesen, daß die von LAURENT unter dem Namen Hydrindin beschriebene Verbindung identisch mit Isatan ist. — *B.* Aus Isatin durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung (KNOP, *J. pr.* [1] 97, 81; *J.* 1905, 584) oder mit überschüssigem Ammoniumhydrosulfid (E., *J. pr.* [1] 24, 15). Aus Dithioisatyd (S. 95) beim Kochen mit Ammoniumdisulfid-Lösung (L., *J. pr.* [1] 28, 347). Aus Bis-[indol-(3)]-indigo (Bd. XXIV, S. 431) oder Monothioisatyd (S. 95) bei der Einw. von warmer alkoh. Kalilauge (L., *J. pr.* [1] 25, 449; *A. ch.* [3] 3, 475; *J. pr.* [1] 47, 162; SANDER, *B.* 58 [1925], 823). — Nadeln oder Würfel (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner, in wäßr. Ammoniak mit roter und in Kalilauge mit rotbrauner Farbe (L.; K.; E.). — Liefert beim Erhitzen Bis-[indol-(3)]-indigo und wenig Isatin (L., *J. pr.* [1] 28, 348; *A. ch.* [3] 3, 473; vgl. L., *J. pr.* [1] 25, 450; H., *A. ch.* [10] 1 [1924], 130). Einw. von kalter und von siedender Salpetersäure: K.; L., *J. pr.* [1] 28, 348. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130° entstehen Indiretin (Bd. XXI, S. 436) und Dioxindol (K.). — Kaliumsalz. Seideglänzende Nadeln (L., *J. pr.* [1] 25, 449) oder Prismen (K.). — $\text{Ag}_2\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$. Weißer Niederschlag, der am Licht langsam dunkel wird (K.).

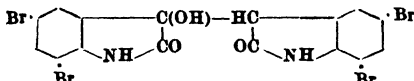
5.5'-Dichlor-3-oxy-2.2'-dioxo-diindolyl-(3.3'), Dichlorisatan $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. auch die im vorangehenden Artikel zitierte neuere Literatur. — *B.* Aus 5-Chlor-isatin (Bd. XXI, S. 450)¹⁾ durch Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid (ERDMANN, *J. pr.* [1] 22, 261; 24, 6). — Löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Löst sich in warmem Ammoniak mit roter Farbe. — Liefert beim Erhitzen auf 200–220° 5-Chlor-isatin und Bis-[5-chlor-indol-(3)]-indigo (Bd. XXIV, S. 431) (E., *J. pr.* [1] 22, 263). Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge 5-Chlor-isatinsäure, Bis-[5-chlor-indol-(3)]-indigo(?) und (nicht näher beschriebenes) gelbes 5-Chlor-dioxindol [vielleicht identisch mit x-Chlor-dioxindol (Bd. XXI, S. 581)] (E., *J. pr.* [1] 22, 265; KNOP, *J. pr.* [1] 97, 75; BAEYER, K., *A.* 140, 20; vgl. LAURENT, *J. pr.* [1] 25, 454).



5.7.5'.7'-Tetrachlor-3-oxy-2.2'-dioxo-diindolyl-(3.3'), Tetrachlorisatan $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. auch die im Artikel Isatan (S. 78) zitierte neuere Literatur. — *B.* Aus 5.7-Dichlor-isatin (Bd. XXI, S. 452)²⁾ durch Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid (ERDMANN, *J. pr.* [1] 22, 262; 24, 9). — Gibt beim Erhitzen 5.7-Dichlor-isatin und Bis-[5.7-dichlor-indol-(3)]-indigo (Bd. XXIV, S. 432) (E., *J. pr.* [1] 22, 265). Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge 5.7-Dichlor-isatinsäure, (nicht näher beschriebenes) 5.7-Dichlor-dioxindol [vielleicht identisch mit x.x-Dichlor-dioxindol (Bd. XXI, S. 581)] und eine violette Substanz (vielleicht Bis-[5.7-dichlor-indol-(3)]-indigo) (E., *J. pr.* [1] 22, 267; KNOP, *J. pr.* [1] 97, 75; BAEYER, K., *A.* 140, 20; vgl. LAURENT, *J. pr.* [1] 25, 454).

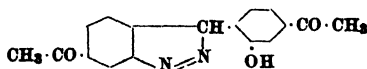


5.7.5'.7'-Tetrabrom-3-oxy-2.2'-dioxo-diindolyl-(3.3'), Tetrabromisatan $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. auch die im Artikel Isatan (S. 78) zitierte neuere Literatur. — *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin (Bd. XXI, S. 455)³⁾ bei der Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid (ERDMANN, *J. pr.* [1] 22, 262). — Reagiert analog dem Tetrachlorisatan.



3. 3-[2-Oxy-4-acetyl-phenyl]-6-acetyl-indiazen („o-Oxy-endo-azo-p-p-diacetyldiphenylmethan“) $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, s. nebenstehende

Formel. *B.* Aus endo-Bisazo-p-p-diacetyldiphenylmethan (Syst. No. 4146) bei kurzem Erwärmen mit 40%iger Schwefelsäure auf 100–105° (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 921). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 235°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Benzol; löslich in verd. Alkalilösungen, unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösung.



¹⁾ Dort wird Dichlorisatan irrtümlich als Dichlorisatyd und Isatan irrtümlich als Isatyd bezeichnet.

²⁾ Dort wird Tetrachlorisatan irrtümlich als Tetrachlorisatyd bezeichnet.

³⁾ Dort wird Tetrabromisatan irrtümlich als Tetrabromisatyd bezeichnet.

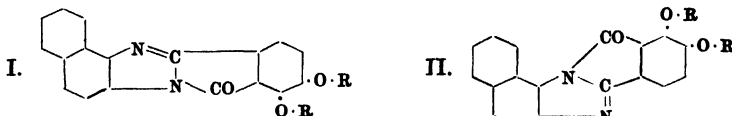
4. 3,6-Dioxo-5-[α -oxy-benzyl]-2-benzal-piperazin $C_{18}H_{16}O_3N_2 =$
 $HN \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}[\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$

1(oder 4)-Methyl-3,6-dioxo-5-[α -methoxy-benzyl]-2-benzal-piperazin, Anhydro-pikroroccellin $C_{20}H_{20}O_3N_2 =$ $HN \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}[\text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$, oder

$\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}[\text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$ Zur Bezeichnung, Zusammensetzung und Konstitution vgl. FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 121 [1922], 816. — B. Aus Pikroroccellin (S. 93) beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (STENHOUSE, GROVES, *A.* 185, 22; F., S., *Soc.* 121, 821) oder beim Erhitzen auf 180° (F., S.). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 154° (St., Gr.), 155° (F., S.). $[\alpha]_D^{20} = -463,7^\circ$ (Chloroform; c = 4) (F., S.). Sehr schwer löslich in Äther, mäßig in kochendem Benzol (St., Gr.). — Liefert bei starkem Erhitzen oder beim Lösen in konz. Schwefelsäure und darauffolgenden Ausfällen mit Wasser Xanthoroccellin (Bd. XXIV, S. 432) (St., Gr.). Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure Benzaldehyd und dann Benzoesäure (St., Gr.).

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3N_2$.

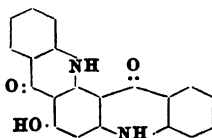
Lactam der 5,6-Dioxy-2-[naphtho-1'2':4,5-imidazyl-(2)]-benzoesäure¹⁾ $C_{18}H_{10}O_3N_2$, Formel I oder II (R = H).



Lactam der 5,6-Dimethoxy-2-[naphtho-1'2':4,5-imidazyl-(2)]-benzoesäure¹⁾ $C_{20}H_{14}O_3N_2$, Formel I oder II (R = CH_3). B. Aus 5,6-Dimethoxy-2-[naphtho-1'2':4,5-imidazyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3691) beim Kochen mit Acetanhydrid (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* 25, 1986). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°.

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3N_2$.

9-Oxy-2,3;6,7-dibenzo-1,5-phenanthrolinchinon-(4,8), 3-Oxy-9,4'-dioxo-9,10,1'4'-tetrahydro-[chinolino-2'3':1,2-acridin]¹⁾ („Oxychinacridon“) $C_{20}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 52 [1919], 461. — B. Man erhitzt Phloroglucin mit etwas mehr als 1 Mol Anthranilsäure zunächst auf ca. 150°, dann langsam auf 200—230° (N., B. 29, 78). — Hellgelbe Nadeln (aus Phenol). Beginnt oberhalb 370°, sich unter Schwärzung zu zersetzen (N.). Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in verd. Säuren und Alkalien (N.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (N.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 2,3;6,7-Dibenzo-1,5-phenanthrolin, eine Verbindung $C_{30}H_{18}N_2$, vom Schmelzpunkt 213°, Acridin und andere Produkte (N.).



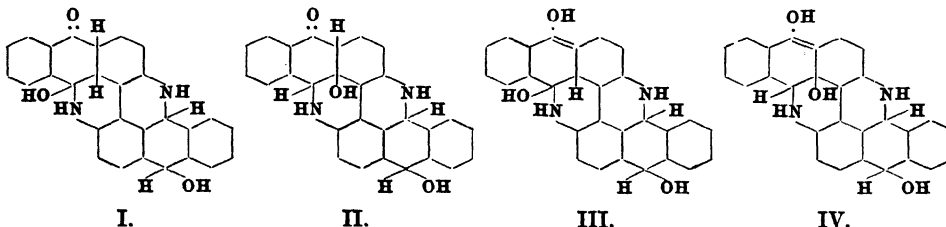
O-Acetylderivat $C_{22}H_{14}O_4N_2 = N_2C_{20}H_{12}O_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$. B. Aus der vorangehenden Verbindung durch 20-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 175° (NIEMENTOWSKI, *B.* 29, 80). — Amorph. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 360°.

Trinitroderivat $C_{20}H_6O_3N_5 = N_3C_{20}H_6O_3(\text{NO}_2)_3$. B. Aus 3-Oxy-9,4'-dioxo-9,10,1'4'-tetrahydro-[chinolino-2'3':1,2-acridin] bei allmählichem Eintragen in rauchende Salpetersäure (D: 1,52) unter Wasserkühlung (NIEMENTOWSKI, *B.* 29, 80). — Brauner, wasserhaltiger Niederschlag, der sich bei 270—280° unter Schwärzung zersetzt. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3N_2$.

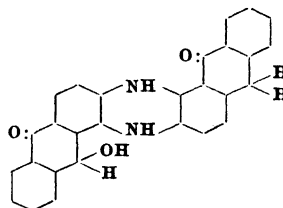
9.10' (oder 11.10')-Dioxy-10-oxo-2.9'; 9.2'-diimino-9.10.11.12.9'.10'-hexahydro-dianthryl-(1.1') bzw. 9.10.10' (oder 10.11.10')-Trioxo-2.9'; 9.2'-diimino-9.11.9'.10'-tetrahydro-dianthryl-(1.1') $C_{28}H_{20}O_3N_2$, Formel I oder II bzw. III oder IV, α-Hexahydroflavanthrenhydrat.



B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Flavanthren (Bd. XXIV, S. 446) mit Zinkstaub und verd. Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre auf dem Wasserbad (SCHOLL, NEOVIUS, B. 41, 2537). — Schwarzblaues Pulver mit blavioletttem Stich. Schwer löslich in Alkohol mit blautichigroter, in starker Verdünnung mit violetter Farbe und zinnoberroter Fluoreszenz, leichter in Eisessig mit braunroter Fluoreszenz, sehr schwer in siedendem Xylol mit orangeroter Farbe und fleischfarbener Fluoreszenz; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und blutroter Fluoreszenz. — Beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf 160° entsteht α-Hexahydroflavanthren (S. 49), beim Erhitzen auf 300° Flavanthrinol (Bd. XXIV, S. 238). Eine alkal. Lösung von α-Hexahydroflavanthrenhydrat wird bei aufeinanderfolgendem mehrstündigem Einleiten von Luft und Sauerstoff in der Siedehitze, rascher beim Versetzen mit Kaliumferrieyanid, zu Flavanthren oxydiert. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkalilauge im Wasserstoff-Strom auf dem Wasserbad Flavanthrinolhydrat (S. 48). — Die alkal. Lösung färbt ungebeizte Pflanzenfaser fuchsinrot. — Hydrochlorid. Grünes Salz. Wird durch Wasser hydrolysiert.

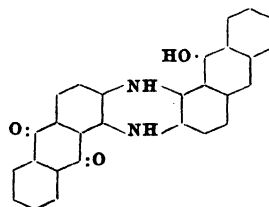
 n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_3N_2$.

1'-Oxy-4'.1''-dioxo-9.10.1'.4'.1''4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]¹⁾ $C_{28}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1'.4'.1''-Trioxo-9.10-dihydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin], Bd. XXIII, S. 553.


 o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_3N_2$.

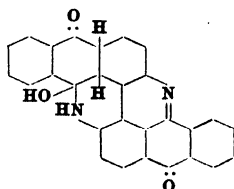
Oxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{16}O_3N_2$.

1. 1''-Oxy-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]¹⁾ $C_{28}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1'.4'.1'' (oder 1'.4'.4'')-Trioxo-9.10.1'.4'.1''4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin], Bd. XXIV, S. 499.

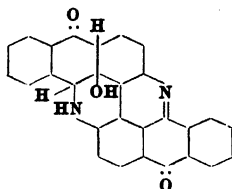


¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

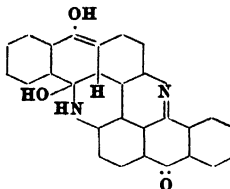
2. **Dihydroflavanthrenhydrat** $C_{26}H_{16}O_3N_2$, Formel I oder II bzw. III oder IV.
 B. Aus Flavanthren beim Behandeln mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung bei 60–70° oder beim Er-



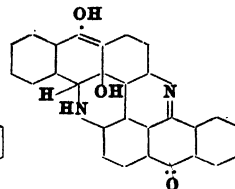
I.



II.



III.

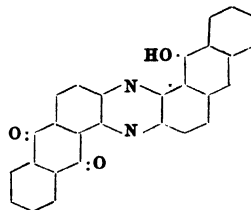


IV.

wärmen mit Natronlauge und wenig Zinkstaub (SCHOLL, B. 41, 2305, 2316; BASF, D. R. P. 136015, 139634; C. 1902 II, 1233; 1903 I, 798; *Frdl.* 6, 417; 7, 229). — Krystallinisches, kupferglänzendes Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich luftbeständig ist, sich aber im feuchten Zustand zu Flavanthren oxydiert (SCH.). Schwer löslich in kaltem Cumol mit grüner, in heißem Pyridin und in Chinolin mit blauer Farbe; löslich in verd. Natronlauge; aus diesen Lösungen scheidet sich bei Zutritt von Luft Flavanthren ab (SCH.). Die Lösungen in siedender alkoholischer Kalilauge oder in starken Mineralsäuren sind luftbeständig (SCH.). Liefert beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf 150–170° Dihydroflavanthren (Bd. XXIV, S. 446) (SCH.). — $Na_2C_{26}H_{14}O_3N_2$. Bronzeglänzende Nadeln (SCH.).

p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_3N_2$.

1''-Oxy-1'4'-dioxo-1'4'-dihydro-[dinaphtho-2'3':1.2;2''3'':5.6-phenazin]¹⁾ $C_{22}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1'4'1'' (oder 1'4'4'')-Trioxo-1'4'1''4''-tetrahydro-[dinaphtho-2'3':1.2;2''3'':5.6-phenazin], Bd. XXIV, S. 499.



3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_4N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_4N_2$.

1. **2.5-Dioxy-3.6-dioxo-2.5-dimethyl-piperazin** $C_6H_{10}O_4N_2$ =
 $HN \begin{matrix} \diagup CO \cdot C(CH_3)(OH) \\ \diagdown C(CH_3)(OH) \cdot CO \end{matrix} NH$.

1.4-Diphenyl-2.5-dioxy-3.6-dioxo-2.5-dimethyl-piperazin $C_{18}H_{18}O_4N_2$ =
 $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup CO \cdot C(CH_3)(OH) \\ \diagdown C(CH_3)(OH) \cdot CO \end{matrix} N \cdot C_6H_5$ ist in Bd. XII, S. 516 als dimeres Brenztraubensäure-anilid abgehandelt.

1.4-Di-o-tolyl-2.5-dioxy-3.6-dioxo-2.5-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{22}O_4N_2$ =
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} \diagup CO \cdot C(CH_3)(OH) \\ \diagdown C(CH_3)(OH) \cdot CO \end{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ist in Bd. XII, S. 823 als dimeres Brenztraubensäure-o-toluidid eingeordnet.

2. **3.6-Dioxo-2.5-bis-oxymethyl-piperazin, Lactam des Serylserins, „Serinanhydrid“** $C_6H_{10}O_4N_2$ =
 $HN \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \\ \diagdown CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \end{matrix} NH$.

a) **Aktive Form, Lactam des l-Seryl-l-serins, „l-Serinanhydrid“.**
 B. Aus l-Serin-methylester bei 12–15-stdg. Aufbewahren bei 25° (E. FISCHER, JACOBS, B. 39, 2949). Aus Seide oder Seidenfibroin durch Hydrolyse mit Salzsäure, nachfolgende Veresterung und Destillation, zuletzt bei 140° (Badtemperatur) und 0,2–0,5 mm; die Trennung

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

von der inaktiven Form vom Schmelzpunkt 282° erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, wobei ein optisch unreines Präparat erhalten wird (E. FISCHER, *B.* 40, 1502). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: ca. 247° (korr.; Zers.) (F., J.; F.). $[\alpha]_D^{25}$: —67,5° (Wasser; p = 2,2) (F., J.). — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Bromwasserstoffsäure bei 100° l-Seryl-l-serin, bei längerem Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure l-Serin (F.).

b) *Höberschmelzende inaktive Form.* B. Neben der niedrigerschmelzenden Form aus dl-Serin-methylester bei 24-stdg. Aufbewahren oder 2—3-stdg. Erhitzen auf 35° bis 40°; man trennt die beiden Diastereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, in welchem die niedrigerschmelzende Form leichter löslich ist (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* 38, 4194). — Tafeln. F: 282° (korr.; Zers.) (E., F., *B.* 40, 1502). Leicht löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (F., S.).

c) *Niedrigerschmelzende inaktive Form.* B. s. bei der höberschmelzenden Form. — Prismen oder Nadeln. F: 226° (korr.; Zers.) (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* 38, 4194). — Über den Abbau eines inaktiven dl-Serinanhydrids im Organismus des Kaninchens vgl. ABDERHALDEN, *H.* 55, 389.

2. 3.6-Dioxo-2.5-bis-[β-oxy-äthyl]-piperazin C₈H₁₄O₄N₂ =

$\text{HN} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \\ \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$. B. Aus α-Amino-butyrolacton beim Aufbewahren (E. FISCHER, BLUMENTHAL, *B.* 40, 112). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei raschem Erhitzen bei 185° und schmilzt gegen 192° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Äther, Essigester, Ligroin und Benzol.

3. 3.6-Dioxo-2.5-bis-[β-oxy-propyl]-piperazin C₁₀H₁₈O₄N₂ =

$\text{HN} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2) \\ \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Wasser bestimmt. — B. Aus α-Amino-γ-valerolacton beim Aufbewahren für sich oder in äther. Lösung (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3799). — Blätter (aus Alkohol). F: 223—225° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Äther.

b) Oxy-oxo-Verbindungen C_nH_{2n-4}O₄N₂.

1. Oxy-oxo-Verbindungen C₄H₄O₄N₂.

1. *6-Oxy-2.4.5-trioxo-hexahydropyrimidin, Isodialursäure* C₄H₄O₄N₂ = $\text{OC} \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$. B. Beim Behandeln von Isobarbitursäure (Bd. XXIV, S. 462), von 5-Amino-uracil (Bd. XXIV, S. 463) oder von „Hydroxyxanthin“ (Bd. XXIV, S. 464) mit Bromwasser (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 242, 247). — Prismen mit 2H₂O (B., R., *A.* 251, 242). Rhombisch (WEINSCHENK, *A.* 251, 243). Verliert bei 100° 1 Mol H₂O, bei 140° das zweite unter geringer Zersetzung; das Monohydrat wird als 5.5.6-Trioxo-2.4-dioxo-hexahydropyrimidin (HO)₂C $\begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$ aufgefaßt¹⁾ (B., R., *A.* 251, 242, 246). Leicht löslich in Wasser und Aceton, schwerer in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (B., R.). — Färbt sich an der Luft allmählich rot (B., R.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (B., R.). Wird durch Einw. von Kalilauge schon in der Kälte in Dialursäure (S. 85) verwandelt; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erhitzen mit Alkaliacetaten in Eisessig im Wasserbad oder mit kohlen saurem Guanidin in Eisessig im Wasserbad unter Luftabschluß; bei Luftzutritt führt diese Reaktion zu Alloxantin (Syst. No. 4172) (KOECH, *A.* 315, 249, 252, 255, 256). Beim Behandeln von Isodialursäure mit etwas weniger als 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin in salzsäurehaltigem Wasser entsteht das wasserhaltige Isodialursäure-oxim-(5) C₄H₄O₄N₂ + H₂O (S. 84); bei Anwendung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin erhält man neben dem Hydrat das wasserfreie Oxim (B., R.). Beim Erwärmen von bei 100° getrockneter Isodialursäure mit Harnstoff in Gegenwart von konz. Schwefelsäure wird Harnsäure (Syst. No. 4156) gebildet (B., R.). Beim Erhitzen mit Thioharnstoff in Eisessig entstehen zunächst Dialursäure und Alloxantin, die dann mit Thioharnstoff unter Bildung von α-Thiopseudoharnsäure (S. 86) reagieren (v. VOGEL, *A.* 315, 260). — Isodialursäure gibt mit Eisenchlorid erst beim Eindampfen im Wasserbad eine blaue Färbung (B., GRÜNEWALD, *A.* 323, 201).

¹⁾ Diese Formulierung wird nach dem Literatur-Schlustermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [I. I. 1910] durch die Arbeit von BILTZ, PARTZOLD, *A.* 452, 67 bestätigt.

6 - Oxy - 2.4 - dioxo - 5 - oximino - hexahydropyrimidin, Isodialursäure - oxim
 $C_4H_5O_4N_3 = HO \cdot N : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO^1$. *B.* Das Oxim-Hydrat entsteht beim Behandeln von 1 Mol Isodialursäure mit etwas weniger als 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin in wäßriger, etwas Salzsäure enthaltender Lösung; bei Anwendung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin erhält man neben dem Hydrat auch die wasserfreie Verbindung (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 244, 246). — Die wasserfreie Verbindung kristallisiert in Nadeln, die wasserhaltige in Tafeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Das Hydrat färbt sich beim Erhitzen auf 110° himbeerrot unter Zersetzung²⁾. Wird von heißem Wasser zersetzt. Leicht löslich in kalter verdünnter Kalilauge.

1 - Methyl - 6 - oxy - 2.4.5-trioxo - hexahydropyrimidin, Methylisodialursäure
 $C_5H_6O_4N_3 = OC \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(OH)} \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. BEHREND, THURM, A. 323, 165. — *B.* Man behandelt 3-Methyl-isobarbitursäure (Bd. XXIV, S. 465) mit Brom und Wasser unter Wasserkühlung und digeriert die Lösung mit Silbercarbonat (v. LOEBEN, A. 298, 183). — Strahlige Krystalle mit 1 H_2O . Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von Harnstoff in warmer konzentrierter Schwefelsäure 3-Methyl-harnsäure (Syst. No. 4156). Barytwasser erzeugt einen veilchenblauen Niederschlag.

3 - Benzyl - 6 - oxy - 2.4.5 - trioxo - hexahydropyrimidin, Benzylisodialursäure
 $C_{11}H_{10}O_4N_3 = OC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ \text{CH(OH)} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf die wäßr. Suspension von 1-Benzyl-isobarbitursäure (JOHNSON, JONES, Am. 40, 546). — Linsenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 139° (Aufbrausen). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Wird beim Erhitzen auf 105° langsam zersetzt. Gibt mit Barytwasser eine violette Lösung.

6-Mercapto-2.4-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin (4-Thio-uramil) $C_4H_5O_2N_3S =$
 $HN : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(SH)} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 5-Amino-4-thio-barbitursäure, Syst. No. 3774.

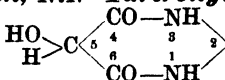
6 - Methylmercapto - 2.4 - dioxo - 5 - imino - hexahydropyrimidin bzw. 6-Methylmercapto - 2.4 - dioxo - 5 - amino - tetrahydropyrimidin, 5-Amino-4-methylmercapto-uracil $C_5H_6O_3N_3S =$
 $HN : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. $H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. weitere desmotrope Formen, **8-Methyl-thiouramil**. *B.* Beim Schütteln von Thiouramilkalium (Syst. No. 3774) mit Methyljodid in Wasser (E. FISCHER, ACH, A. 288, 164). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Färbt sich, rasch erhitzt, bei 230° dunkler und schmilzt bei 252° bis 253° (unkorr.) unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in ca. 50 Tln. siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Eisessig. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalien und in heißen Mineralsäuren. — Wird durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure zu Alloxan oxydiert. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak und Methylmercaptan zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanat und Wasser β -Methylthiopseudoharnsäure (s. u.). Gibt nach der Oxydation mit Chlorwasser die Murexid-Reaktion.

6 - Methylmercapto - 2.4 - dioxo - 5 - [aminoformyl - imino] - hexahydropyrimidin bzw. 6 - Methylmercapto - 2.4 - dioxo - 5 - ureido - tetrahydropyrimidin, 5-Ureido - 4 - methylmercapto - uracil $C_6H_8O_3N_4S =$
 $H_2N \cdot CO \cdot N : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH(S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. weitere desmotrope Formen, „ **β -Methylthiopseudoharnsäure**“. *B.* Beim Erwärmen von 8-Methyl-thiouramil mit wäßr. Kaliumcyanat-Lösung im Wasserbad (E. FISCHER, ACH, A. 288, 173). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich, rasch erhitzt, bei 290° dunkler und zersetzt sich vollständig bis 350°. Löslich in ca. 400 Tln. heißem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten. Gibt nach der Oxydation mit Chlorwasser die Murexid-Reaktion.

¹⁾ Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BILTZ, PARTZOLD, A. 452, 71.

²⁾ Nach BILTZ, PARTZOLD, A. 452, 83 bräunt sich die wasserfreie Verbindung von 175° ab und zersetzt sich bei ca. 295° (korr.); die wasserhaltige bräunt sich bei ca. 130° und zersetzt sich bei ca. 200°.

2. 5-Oxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, N.N'-Tartronyl-harnstoff,

5-Oxy-barbitursäure, Dialursäure $C_4H_4O_4N_2 =$  CO. Die ein-

gezeichnete Bezifferung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Dialursäure“ abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution von Dialursäure und ihren Salzen vgl. KOECH, A. 315, 248; BILTZ, A. 404 [1914], 192; HANTZSCH, B. 54 [1921], 1271; BILTZ, PAETZOLD, A. 433 [1923], 70; ASPELUND, J. pr. [2] 136 [1933], 334. — B. Beim Behandeln von 5.5-Dibrom-barbitursäure mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung (BAEYER, A. 130, 133). Aus Alloxan bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in siedendem Wasser (WÖHLER, LIEBIG, A. 26, 279; vgl. a. GREGORY, J. pr. [1] 32, 277), mit Jodwasserstoff im Wasserbad (MULDER, B. 6, 1015), mit Zink und Salzsäure (Wö., LIE., A. 26, 277), mit heißer salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (BAEY., A. 127, 13) oder beim Behandeln in wäßriger, etwas Blausäure enthaltender Lösung mit Ammoniak oder mit Kaliumcarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion (STRECKER, A. 113, 48, 53). Aus Isodialursäure durch Einw. von Kalilauge in der Kälte oder durch Erhitzen mit Alkaliacetaten oder kohlensaurem Guanidin in Eisessig im Wasserbad unter Luftabschluß (KOECH, A. 315, 252, 255, 256). Aus Alloxantin (Syst. No. 4172) bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in siedendem Wasser (Wö., LIE., A. 26, 276), besser mit Natriumamalgam in Wasser (BAEYER, A. 127, 12) oder beim Behandeln mit siedender Kaliumacetat-Lösung (KOECH, A. 315, 254). Bei anhaltendem Erhitzen von Harnsäure oder harnsaurem Kalium mit Wasser auf 100° unter Luftabschluß (MAGNIER DE LA SOURCE, Bl. [2] 23, 484). Man versetzt eine Lösung von Harnsäure in verd. Salpetersäure mit soviel Schwefelammonium, daß die Reaktion noch schwach sauer bleibt (Wö., LIE., A. 26, 277; BEHREND, FRIEDRICH, A. 344, 3).

Prismen. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung enthält $1H_2O$; sie wird beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf 120—125° wasserfrei (KOECH, A. 315, 253). Schwer löslich in kaltem Wasser (GREGORY, J. pr. [1] 32, 278; HARTLEY, Soc. 87, 1804). Zeigt in wäßr. Lösung infolge rascher Umwandlung in Alloxantin dasselbe Absorptionsspektrum wie dieses (HA., Soc. 87, 1804). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, Ph. Ch. 16, 720. Dialursäure ist eine starke Säure, die Alkaliacetate und Alkalicarbonat zerlegt (K., A. 315, 252). Bildet nur normale Salze vom Typus $MeC_4H_3O_4N_2$ (K., A. 315, 257; BEHREND, FRIEDRICH, A. 344, 3). Das Kaliumsalz reagiert gegen Lackmus und Methylorange schwach alkalisch (BE., SCHULTZ, A. 365, 25, 33). — Dialursäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Glycerin auf 150° unter Bildung von Hydurilsäure $OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>CH \cdot HC<\begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix}>CO$ (Syst. No. 4171), Ameisensäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (BAEYER, A. 127, 14). Die feuchte Säure oxydiert sich an der Luft rasch zu Alloxantin (BAEYER, A. 127, 11). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung entstehen Hydroureil (Bd. XXIV, S. 262), N.N'-Trimethylen-harnstoff (Bd. XXIV, S. 5) und sehr geringe Mengen N.N'-[β-Oxy-trimethylen]-harnstoff (S. 2) (TAFEL, REINDL, B. 34, 3288). Beim Erhitzen von dialursäurem Ammonium im Rohr entsteht Uramil (Syst. No. 3774) (PILOTY, FINCKH, A. 333, 71). Beim Erhitzen von Dialursäure mit 4 Mol Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zunächst im Wasserbad, dann im Rohr auf 120° erhält man Tetrachlorpyrimidin (Bd. XXIII, S. 90); Behandeln mit Phosphorpentabromid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid führt zu Tetrabrompyrimidin (ÉMERY, B. 34, 4178, 4180). Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Essigsäure Allantoin (Syst. No. 3774) (GIBBS, A. Spl. 7, 337). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird O-Acetyl-dialursäure (S. 86), beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 190—200° O-Benzoyl-dialursäure gebildet (BE., FR., A. 344, 8, 12). Beim Erhitzen mit Thioharnstoff in Eisessig im Wasserbad entsteht α-Thiopeudoharnsäure (S. 86) (v. VOGEL, A. 315, 264). Dialursäure liefert beim Kochen mit salzsaurem Methylamin und Wasser Methyl-di-[barbituryl-(5)]-amin (Syst. No. 3774) (MÖHLAU, LITTEK, J. pr. [2] 73, 474). Kochen mit salzsaurem p-Phenylendiamin und Wasser führt zu N.N'-Di-[barbituryl-(5)]-p-phenylendiamin (Syst. No. 3774) (Mö., LI., J. pr. [2] 73, 483). Beim Behandeln mit Alloxan in wäßr. Lösung entsteht Alloxantin (Wö., LIEBIG, A. 26, 279). Vergärung durch ein Harnsäurebacterium zu Harnstoff und Kohlendioxyd: ULPANI, CINGOLANI, G. 34 II, 395.

$NH_4C_4H_3O_4N_2$. Nadeln. Läßt sich unverändert aus heißem Wasser umkrystallisieren (BEHREND, FRIEDRICH, A. 344, 3, 4; vgl. WÖHLER, LIEBIG, A. 26, 277). Leicht löslich in heißem Wasser (W., L.). Färbt sich bei 100° blutrot (W., L.). — $NaC_4H_3O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $1H_2O$. Nadeln. Verliert bei 130—135° $\frac{1}{2}H_2O$ (KOECH, A. 315, 257; B., F.), bei 160° $1H_2O$ (K.). — $KC_4H_3O_4N_2$. Lanzettförmige Krystalle. Läßt sich unverändert aus heißem Wasser umkrystallisieren (K.; B., F.). Löslich in kalter Kalilauge; aus dieser Lösung durch Essigsäure unverändert fällbar (STRECKER, A. 113, 53; K.). Sehr schwer löslich (STR.; K.); die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (K.; B., F.). — Dialursaurer Harnstoff $CH_3ON_2 + C_4H_3O_4N_2$. B. Aus Harnstoff und Dialursäure in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (MULDER,

B. 6, 1011). Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Erhitzen auf 160° unter Abgabe von Wasser rot. — Dialursäures Dimethylamin. **B.** Durch Einw. von Dimethylamin auf Alloxantin in verd. Essigsäure und Einengen der Lösung im Vakuum (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 65). Prismen.

O-Acetyl-dialursäure $C_6H_5O_5N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot O \\ H > C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. **B.** Beim Kochen von Dialursäure mit Essigsäureanhydrid (BEHREND, FRIEDRICH, *A.* **344**, 8). — Prismen oder Blättchen. **F:** $210-212^\circ$. Löslich in 25—30 Tln. Wasser von ca. 40° ; ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther. Zerlegt Kaliumacetat unter Bildung eines Kaliumsalzes. — Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Liefert mit Alloxan in warmem Wasser Acetylalloxantin (Syst. No. 4172). Gibt in wäbr. Lösung mit Bariumhydroxyd einen violetten Niederschlag. — $KC_6H_5O_5N_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert das Krystallwasser im Vakuum über Ätzkalk und nimmt es an feuchter Luft wieder auf. **F:** $300-303^\circ$ (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die wäbr. Lösung reagiert sauer.

O-Benzoyl-dialursäure $C_{11}H_5O_5N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \\ H > C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. **B.** Beim Erhitzen von Dialursäure mit Benzoylchlorid auf $190-200^\circ$ (BEHREND, FRIEDRICH, *A.* **344**, 12). — Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). **F:** $209-210^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, schwer in kaltem Wasser und Benzol. — Liefert mit Alloxan in heißem Wasser Benzoylalloxantin (Syst. No. 4172). Gibt in wäbr. Lösung mit Bariumhydroxyd erst nach einiger Zeit eine blauviolette Färbung.

1.3-Dimethyl-5-oxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-dialursäure $C_6H_8O_4N_2 = \begin{matrix} HO \\ H > C < \begin{matrix} CO \cdot N(CH_3) \\ CO \cdot N(CH_3) \end{matrix} > CO \end{matrix}$. **B.** Bei der Reduktion von Amalinsäure (Syst. No. 4172) mit Natriumamalgam in Wasser unter zeitweiliger Kühlung (TECHOW, *B.* **27**, 3082) oder mit Schwefelwasserstoff in siedendem Wasser (MALY, ANDREASCH, *M.* **3**, 104). — Prismen. **F:** ca. 170° (Zers.). (T.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch rot unter Oxydation zu Amalinsäure (T.). Reduziert Silber-Lösung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte (T.). Liefert mit 1.3-Dimethylalloxan Amalinsäure (M., A.). Gibt mit Barytwasser keine Färbung (Unterschied von Amalinsäure) (T.). — $KC_6H_8O_4N_2$. Flocken (durch Füllen der Lösung der Säure in verd. Kalilauge mit Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft bald tiefblau (T.). — $Ba(C_6H_8O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in Wasser (T.).

5-Mercapto-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 5-Mercapto-barbitursäure, Monothiodialursäure $C_4H_4O_3N_2S = \begin{matrix} HS \\ H > C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. **B.** Beim Erwärmen von α -Thiopseudoharnsäure (s. u.) mit Natronlauge (NENCKI, *B.* **4**, 723) oder 5-Rhodan-barbitursäure (S. 87) mit verd. Kalilauge (TRZCIŃSKI, *B.* **16**, 1060); durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkal. Lösung wird thiodialursäures Alkali gefällt (N.; T.). — Mikroskopische Tafeln mit $1\frac{1}{2}$ (?) H_2O ; zersetzt sich beim Trocknen (N.; T.). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure 5-Nitro-barbitursäure (T.). Entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff (N.). Beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser bilden sich Silbersulfid und Hydursäure (Syst. No. 4171) (N.). — $KC_4H_4O_3N_2S + H_2O$. Gelber, körnig-krystallinischer Niederschlag. Verliert das Krystallwasser nicht beim Erhitzen auf 140° (T.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien (T.). — Silbersalz. Dunkelvioletter, amorpher Niederschlag (N.).

5-GuanylmMercapto-barbitursäure, „ α -Thiopseudoharnsäure“ (Thiouraminobarbitursäure) $C_6H_8O_5N_4S = \begin{matrix} H_2N \\ HN > C \cdot S \cdot HC < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. **B.** Beim Behandeln von 5-Brom-barbitursäure mit Thioharnstoff in wäbr. Lösung (MULDER, *B.* **12**, 2309). Bei der Einw. von Thioharnstoff auf 5.5-Dibrom-barbitursäure in wäbriger oder alkoholischer Lösung (TRZCIŃSKI, *B.* **16**, 1057). Beim Erhitzen von Alloxan mit Thioharnstoff und konzentrierter alkoholischer schwefliger Säure im Rohr auf 100° (NENCKI, *B.* **4**, 722). Durch Erhitzen von Dialursäure mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid zuerst auf $50-60^\circ$, dann auf 100° und Erwärmen der entstandenen Chlorbarbitursäure mit Thioharnstoff in wäbr. Lösung im Wasserbad (M., *B.* **12**, 2309). Beim Erhitzen von Dialursäure, Isodialursäure oder Alloxantin mit Thioharnstoff in Eisessig im Wasserbad ¹⁾ (v. VOGEL, *A.* **315**, 260, 264).

¹⁾ Das hierbei entstehende, von v. VOGEL unter der Formel $C_{16}H_{26}O_{11}N_{14}S_2$ beschriebene Reaktionsprodukt dürfte seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach mit α -Thiopseudoharnsäure identisch sein (Beilstein-Redaktion).

— Nadeln (aus konz. Bromwasserstoffsäure). Unlöslich in Wasser (N.; v. V.), Alkohol (T.) und Äther (v. V.). Unlöslich in verd. Säuren (N.; v. V.), schwer löslich in siedender konzentrierter Salzsäure (M.; vgl. v. V.), leichter in Bromwasserstoffsäure (N.). Unlöslich in Ammoniak (N.), leicht löslich in kalter Natronlauge (N.; v. V.). — Entwickelt beim Erhitzen auf 250° Schwefelwasserstoff (M.). Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure 5-Nitro-barbitursäure (v. V.; BARTLING, A. 339, 37). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150–160° erhält man 2'.6'-Dioxo-2-imino-2.3.1'.2'.3'.6'-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':4.5-thiazol](?) (Urosulfinsäure) $\text{HN}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{C} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{C} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ (?) (Syst. No. 4673) (N., B. 4, 724; 5, 45). Bei

gelindem Erwärmen mit Alkalilauge entsteht Monothiodialursäure (N.); bei anhaltendem Kochen der alkal. Lösung wird Schwefelwasserstoff abgespalten (T.; vgl. v. V.).

„ β -Thiopseudoharnsäure“ $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CS} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ und

„ γ -Thiopseudoharnsäure“ $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ s. Syst. No. 3774.

5-Rhoda-barbitursäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4\text{S} = \text{NC} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. B. Das Ammonium- bzw. Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 5.5-Dibrom-barbitursäure mit Ammonium- oder Kaliumrhodanid in Alkohol in der Kälte (TRZCIŃSKI, B. 16, 1058). — Die freie Säure wurde nicht dargestellt; beim Versetzen der konz. Lösung der Salze mit Salzsäure entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Monothiodialursäure, Rhodanwasserstoff, Blausäure usw. zerfällt. Auch beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit verd. Kalilauge bildet sich unter Entwicklung von Ammoniak Monothiodialursäure. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Schwefelammonium entsteht Ammoniumrhodanid. Aus der konz. Lösung des Kaliumsalzes wird durch Weinsäure kein Weinstein abgeschieden. — $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{KC}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{AgC}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

3. 2-Oxy-4.5.6-trioxo-hexahydropyrimidin $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 = \text{OC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{OH}$.

2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin bzw. **2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-amino-tetrahydropyrimidin** $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{HN}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Reduktion von 2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-oximino-tetrahydropyrimidin (S. 89) mit Schwefelammonium (WHEELER, JAMIESON, Am. 32, 351). — Bräunt sich bei 285° und ist bei 301° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser und in Salzsäure, löslich in Natronlauge; aus der alkal. Lösung durch Essigsäure fällbar.

2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin bzw. **2-Methylmercapto-5.6-diamino-pyrimidon-(4)** $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4\text{S} = \text{HN}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Bei der Reduktion von 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin (S. 89) mit Schwefelammonium (JOHNSON, JOHNS, HEYL, Am. 36, 173). — Prismen. F: 215–216° (Aufbrausen). Sehr leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich allmählich an der Luft unter Rotfärbung.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$.

1. **4-Oxy-2.5.6-trioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin** $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = \text{OC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. Das Hydrat $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, das auch als **4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin**, **4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydro-uracil** $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt werden kann (BEHREND, OSTEN, A. 343, 134), existiert in zwei isomeren Formen (vgl. B., O., A. 343, 150).

a) **Höhschmelzende Form, α -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil]**. B. Man löst 5.5-Dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil (S. 52) in Kalilauge, säuert schwach

an und läßt die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten (BEHREND, GRÜNEWALD, A. 323, 196; BEH., OSTEN, A. 343, 142; BEH., BEER, A. 362, 115). Man behandelt eine wäßr. Suspension von 5-Amino-4-methyl-uracil (Bd. XXIV, S. 478) mit Brom (BEH., O., A. 343, 138). Aus der isomeren β -Verbindung beim Erwärmen der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung auf 60–65° (BEH., O., A. 343, 141). — Tafeln. Krystallographisches: BEH., O., A. 343, 142. F (je nach Art des Erhitzens): 127–128° bis zu 136° (BEH., O.). Verliert bei 110° 2 Mol H_2O und geht in ein gelbes Pulver über, das sich bei 140–145° zersetzt, in gewöhnlichen Lösungsmitteln und in verd. Salzsäure fast unlöslich, in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure und in Alkalien leicht löslich ist und mit Eisenchlorid-Lösung Blaufärbung gibt (BEH., O.). Wandelt sich bei kurzem Erwärmen in wäßr. Lösung oder vorsichtigem Behandeln mit Alkali zunächst in die isomere β -Verbindung um (BEH., O.); erwärmt man einige Zeit in neutraler oder schwach alkalischer wäßriger Lösung, so entsteht Acetallantursäure (S. 89) (BEH., BEER). — Wird durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumdicarbonat in Wasser bei 30° zu Acetyloxalursäure (Bd. III, S. 66), in Gegenwart von Kalilauge bei 15° bis 20° zu deren Spaltungsprodukten Monoacetylarnstoff und Oxalsäure oxydiert; erwärmt man mit Kaliumpermanganat und Kalilauge auf 80°, so erhält man Oxalursäure, Essigsäure und wenig Oxalsäure (BEH., O.; vgl. a. BEH., GR.; BEH., BEER). Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol α -[4-Oxy-5.5-diäthoxy-4-methyl-hydrouracil], beim Erwärmen in schwach essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin das 4.5-Dioxy-2.6-dioxy-5-phenylhydrazino-4-methyl-hexahydropyrimidin vom Schmelzpunkt 170–180° (BEH., O.).

4-Oxy-5.5-diäthoxy-2.6-dioxy-4-methyl-hexahydropyrimidin vom Schmelzpunkt 180–182°, α -[4-Oxy-5.5-diäthoxy-4-methyl-hydrouracil] $C_8H_{10}O_6N_2 = C_8H_5 \cdot O \cdot C < \begin{matrix} C(CH_3)_2(OH) \cdot NH \\ CO \quad \quad \quad NH \end{matrix} > CO$. B. Beim Kochen von α -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil] mit absol. Alkohol (BEHREND, OSTEN, A. 343, 143). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180° bis 182°. — Wird durch Wasser schon in der Kälte in α -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil] zurückverwandelt.

4.5-Dioxy-2.6-dioxy-5-phenylhydrazino-4-methyl-hexahydropyrimidin vom Schmelzpunkt 170–180° $C_{11}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot \begin{matrix} HO \\ C < \begin{matrix} C(CH_3)_2(OH) \cdot NH \\ CO \quad \quad \quad NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen von α -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil] in schwach essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin (BEHREND, OSTEN, A. 343, 145). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170–180°. — Spaltet beim Behandeln mit Alkalilauge Phenylhydrazin ab.

b) **Niedrigerschmelzende Form, β -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil]**. B. Man löst 5.5-Dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil in Kalilauge, neutralisiert genau mit Salzsäure und läßt im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten (BEHREND, GRÜNEWALD, A. 323, 196; BEH., OSTEN, A. 343, 140, 142; BEH., BEER, A. 362, 115). Aus der isomeren α -Verbindung bei kurzem Erwärmen in wäßr. Lösung oder Behandeln mit Alkalilauge (BEHREND, OSTEN, A. 343, 140, 141). — Tafeln. Krystallographisches: BEH., O., A. 343, 142. F: 116–117° (BEH., O.). Verliert bei 110° 2 Mol H_2O und geht dabei in Acetallantursäure über (BEH., O.; BEH., BEER). Wandelt sich beim Behandeln mit Säuren in die isomere α -Form um (BEH., O.). — Verhält sich bei der Oxydation wie das α -Isomere (BEH., O.). Liefert beim Kochen mit Wasser (BEH., O.) oder Erwärmen in schwach alkal. Lösung (BEH., BEER) Acetallantursäure. Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht β -[4-Oxy-5.5-diäthoxy-4-methyl-hydrouracil], beim Erwärmen in schwach essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin 4.5-Dioxy-2.6-dioxy-5-phenylhydrazino-4-methyl-hexahydropyrimidin vom Schmelzpunkt 124–126° (BEH., O.).

4-Oxy-5.5-diäthoxy-2.6-dioxy-4-methyl-hexahydropyrimidin vom Schmelzpunkt 134–136°, β -[4-Oxy-5.5-diäthoxy-4-methyl-hydrouracil] $C_8H_{10}O_6N_2 = C_8H_5 \cdot O \cdot C < \begin{matrix} C(CH_3)_2(OH) \cdot NH \\ CO \quad \quad \quad NH \end{matrix} > CO$. B. Beim Kochen von β -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil] mit absol. Alkohol (BEHREND, OSTEN, A. 343, 144). — Sintert bei 105°, schmilzt bei 134–136°. — Wird durch Erwärmen mit Wasser in β -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil] zurückverwandelt.

4.5-Dioxy-2.6-dioxy-5-phenylhydrazino-4-methyl-hexahydropyrimidin vom Schmelzpunkt 124–126° $C_{11}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot \begin{matrix} HO \\ C < \begin{matrix} C(CH_3)_2(OH) \cdot NH \\ CO \quad \quad \quad NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen von β -[4.5.5-Trioxy-4-methyl-hydrouracil] in schwach essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin (BEHREND, OSTEN, A. 343, 145; BEH., BEER, A. 362, 116). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 124–126° (Zers.) (BEH., BEER). — Spaltet beim Behandeln mit Alkali Phenylhydrazin ab (BEH., BEER).

2. **4-Oxy-2.5.4¹-trioxo-4-äthyl-imidazolidin, 4-Oxy-2.5-dioxo-4-acetyl-imidazolidin, 5-Oxy-5-acetyl-hydantoin** („Acetallantursäure“) $C_6H_4O_4N_2 = (HO)(CH_3 \cdot CO)C \cdot NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ OC \cdot NH \end{smallmatrix}$. B. Beim Eindampfen einer Lösung von 5.5-Dibrom-4-oxy-4-methyl-hydouracil in Kalilauge (BEHREND, GRÜNEWALD, A. 323, 201). Beim Erwärmen von α -[4.5.5-Trioxo-4-methyl-hydouracil] in neutraler oder schwach alkalischer wäßriger Lösung (BEH., BEER, A. 362, 120), Aus β -[4.5.5-Trioxo-4-methyl-hydouracil] beim Erhitzen auf 105—110° (BEH., OSTEN, A. 343, 134, 140; BEH., BEER, A. 362, 120), bei längerem Kochen mit Wasser (BEH., O., A. 343, 149) oder Erwärmen in schwach alkal. Lösung (BEH., BEER, A. 362, 120). — Nur als Sirup erhalten. Leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion; färbt mit Ammoniak neutralisierte Eisenchlorid-Lösung intensiv blau (BEH., BEER). — Gibt bei der Oxydation in wäßr. Lösung mit Chromsäure Parabansäure (BEH., O.; BEH., BEER), mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumdicarbonat Oxalursäure (BEH., BEER). Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Kälte (BEH., BEER).

Phenylhydrazon $C_{11}H_{11}O_3N_4 = (HO)[CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)]C \cdot NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ OC \cdot NH \end{smallmatrix}$. B. Aus Acetallantursäure und Phenylhydrazin in Wasser (BEHREND, BEER, A. 362, 121). Gelbliche Krystalle. Bräunt sich bei 160° und schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Kalilauge spaltet kein Phenylhydrazin ab.

1.3. **Dimethyl-4-oxy-2.5-dioxo-4-acetyl-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5-oxy-5-acetyl-hydantoin** („Dimethylacetallantursäure“) $C_7H_{10}O_4N_2 = (HO)(CH_3 \cdot CO)C \cdot N(CH_3) \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ OC \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix}$. B. Beim Erwärmen von 5.5-Dibrom-4-oxy-1.3.4-trimethyl-hydouracil (S. 53) mit überschüssiger Kalilauge (BEHREND, FRICKE, A. 327, 267). — Hygroskopischer Sirup. Reagiert stark sauer. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Chromsäure oxydiert zu Dimethylparabansäure.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_2O_4N_2$.

1. **2-Oxy-4.5.6-trioxo-tetrahydropyrimidin** $C_4H_2O_4N_2 = OC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO-N \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot OH$.

1-Methyl-2-methoxy-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin $C_6H_8O_4N_4 = HO \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(:NH)-N \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1-Methyl-2-methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (ENGELMANN, B. 42, 180). — Violette, wasserhaltige Nadeln, die bei 80° das Krystallwasser verlieren und sich bei ca. 145° zersetzen. — Gibt beim Behandeln mit Schwefelammonium unter Kühlung 3-Methyl-5.6-diamino-2-methoxy-pyrimidon-(4).

2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-oximino-tetrahydropyrimidin $C_6H_8O_4N_2S = HO \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO-N \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 2-Methylmercapto-4.6-dioxo-tetrahydropyrimidin bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (WHEELER, JAMIESON, Am. 32, 350). — Rote Prismen mit 2H₂O (aus Wasser). Zersetzt sich allmählich bei 180—200°. — Gibt beim Behandeln mit Schwefelammonium 2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-amino-tetrahydropyrimidin. — Das Ammoniumsalz und das Natriumsalz sind purpurrot.

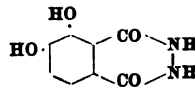
2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin bzw. 2-Methylmercapto-6-oxo-4-amino-5-oximino-dihydropyrimidin $C_6H_8O_4N_4S = HO \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(:NH) \cdot NH \\ CO-N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $HO \cdot N : C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(NH_2) : N \\ CO-N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Behandeln von 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (S. 63) in natronalkalischer Lösung mit Natriumnitrit und Essigsäure (JOHNSON, JOHNS, HEYL, Am. 36, 172). — Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin (S. 87).

2. **5-Oxy-2.3.6-trioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyrazin** $C_4H_2O_4N_2 = N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO-N \\ C(OH) \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$ ist desmotrop mit Tetraoxopiperazin, Bd. XXIV, S. 517.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

5.6-Dioxy-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin $C_8H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

5.6-Dimethoxy-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin $C_{10}H_{10}O_4N_2 =$
 $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{matrix}$. Hemipinhydrazid, dem vielleicht diese Konstitution zukommt,
 s. Bd. X, S. 549.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_4N_2$.

1. 5-Oxo-3-methyl-4-[2.4.5-trioxy-benzal]- Δ^1 -pyrazolin, 3-Methyl-4-[2.4.5-trioxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$
 $(HO)_3C_6H_2 \cdot CH : C \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown OC \cdot NH \cdot N \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2.4.5-trimethoxy-benzal]-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-methyl-4-asaryliden-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{20}O_4N_2 =$
 $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH : C \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$.

B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) in warmem Alkohol (FABINYI, SZÉKI, B. 39, 1213). — Orangerote Nadeln. F: 230°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol.

2. 5-Oxo-3-methyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]- Δ^1 -pyrazolin, 3-Methyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$
 $(HO)_3C_6H_2 \cdot CH : C \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown OC \cdot NH \cdot N \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$.

1-Phenyl-3-methyl-4-[3.4.5-trimethoxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{20}O_4N_2 =$
 $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH : C \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Kochen in Eisessig (MAUTHNER, B. 41, 2532). — Rote Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

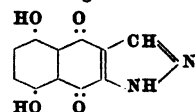
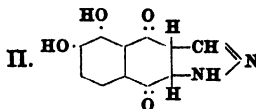
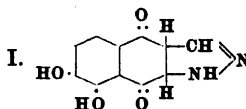
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_4N_2$.

1. 2.4.6-Trioxo-5-[4-oxo-benzal]-hexahydropyrimidin, 5-[4-Oxy-benzal]-barbitursäure $C_{11}H_8O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Aus Barbitursäure und 4-Oxy-benzaldehyd beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (WEINSCHENK, B. 34, 1686). — Gelbe, mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unzersetzt löslich in wenig verd. Kalilauge mit gelber Farbe. — Beim Erwärmen mit Kalilauge werden Barbitursäure und 4-Oxy-benzaldehyd regeneriert.

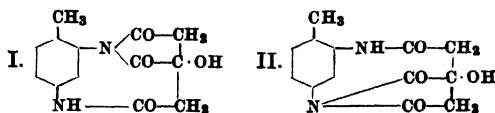
2. 3'.4' (oder 5'.6') - Dioxy-4.7-dioxo-4.7.8.9-tetrahydro-[benzo-1'.2':5.6-indazol]¹⁾, 7'.8' (oder 5'.6') - Dioxy-1'.4'-dioxo-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-

[naphtho-2'.3':3.4-pyrazol]¹⁾ $C_{11}H_8O_4N_2$, Formel I oder II. Der von v. PECHMANN, SEEL, B. 32, 2298 so formulierten Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin die Formel $C_{11}H_8O_4N_2$ mit nebenstehender Konstitution (S. 91) zuerkannt worden.



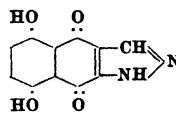
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. Verbindung $C_{13}H_{13}O_4N_2$ (Citro-
toluylendiamin), Formel I oder II.
B. Aus äquimolekularen Mengen 2.4-Di-
amino-toluol und Citronensäure beim Er-
hitzen auf 120—130°, zuletzt in Gegenwart
von wenig Natriumacetat (SCHNEIDER, *B.* **21**, 665). — Mikroskopische Oktaeder (aus
kochendem Alkohol). Zersetzt sich gegen 187°. Sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen
Lösungsmitteln; löst sich allmählich beim Kochen mit Alkalilauge oder Säuren.



g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

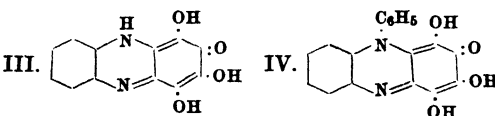
**1. 3'.6'-Dioxy-4.7-dioxo-4.7-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-inda-
zol]¹⁾, 5'.8'-Dioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-
2'.3':3.4-pyrazol]¹⁾** $C_{11}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. des-
motrope Formen. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, RUCK, *A.* **446** [1926],
123; PFEIFFER, *B.* **60** [1927], 111; FIESER, PETERS, *Am. Soc.* **53** [1931],
4080. — B. Aus der Diacetylverbindung (s. u.) beim Erwärmen mit Essigsäure-Salzsäure-
Gemisch (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2298). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig oder
wädr. Pyridin). F: 300° (v. P., S.). Sublimierbar; sehr schwer löslich in allen gewöhnlichen
Lösungsmitteln mit gelbgrüner Fluoreszenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe
und braungelber Fluoreszenz und in Alkalilauge mit fuchsinroter Farbe (v. P., S.).



O.O-Diacetylverbindung $C_{15}H_{10}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2$ N. B. Aus
5.8-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4) in Chloroform bei der Einw. einer äther. Diazomethan-Lösung
bei 0° (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2298). — Sehr schwer löslich außer in Pyridin und heißem
Eisessig. — Löst sich in Alkalilauge mit violetter Farbe unter Abspaltung der Acetylgruppen.

O.O.N-Triacetylverbindung $C_{17}H_{12}O_7N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2$ N. B. Aus der Diacetylverbindung (s. o.) bei Einw. von 10 Tln. Essigsäureanhydrid (v. PECH-
MANN, SEEL, *B.* **32**, 2299). — Grünstichige Blättchen (aus Eisessig), die bei 173° zu einer
orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Sehr schwer löslich, außer in Pyridin. Löst sich in
konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter, in wenig Alkalilauge mit gelbroter und in überschüssiger
Alkalilauge mit fuchsinroter Farbe. — Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure Pyrazol-
dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5). Wird beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien verseift.

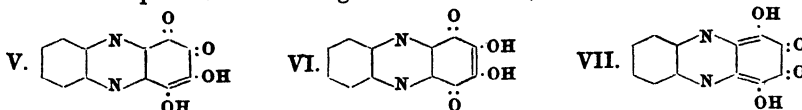
**2. 1.3.4-Trioxo-2-oxo-2.9-di-
hydro-phenazin, 1.3.4-Trioxo-
phenazon-(2)** $C_{13}H_8O_4N_2$, Formel III.



9-Phenyl-1.3.4-trioxo-phenazon-(2)
 $C_{18}H_{13}O_4N_2$, Formel IV. Vgl. Anhydro-
[9-phenyl-1.2.3.4-tetraoxy-phenaziniumhydroxyd], 1.2.4-Trioxo-aposafranon, Bd. XXIII,
S. 554.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.

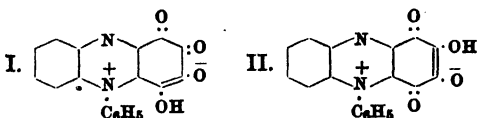
**1. 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-1.2-dihydro-phenazin, 3.4-Dioxy-phenazin-
chinon-(1.2) bezw. 2.3-Dioxy-1.4-dioxo-1.4-dihydro-phenazin, 2.3-Di-
oxy-phenazinchinon-(1.4) bezw. 1.4-Dioxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-
phenazin, 1.4-Dioxy-phenazinchinon-(2.3)** $C_{13}H_8O_4N_2$, Formel V bezw. VI
bezw. VII. B. Aus äquimolekularen Mengen Rhodizonsäure (Bd. VIII, S. 535) und o-Phenylen-



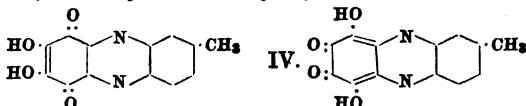
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

diamin in salzsaurer Lösung (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1227). Aus 1.2.3.4-Tetraoxy-phenazin (Bd. XXIII, S. 554) durch Oxydation an der Luft (KEHRMANN, *B.* 23, 2448). — Rotbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in verd. Alkalilauge mit violetter Farbe (N., SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure oder Ferrichlorid Phenazindichinon-(1.2.3.4) (Bd. XXIV, S. 520) (N., SCH.).

Anhydro-[10-phenyl-3.4(besw. 2.3)-dioxo-1.2(besw. 1.4)-dioxo-1.2(besw. 1.4)-dihydro-phenaziniumhydroxyd], Oxyaposafranonochinon $C_{18}H_{10}O_4N_2$, Formel I bezw. II, bezw. desmotrope Oxy-trioxo-Formen. *B.* Aus 9-Phenyl-1.3.4-trioxy-phenazon-(2) (Bd. XXIII, S. 554) durch Oxydation in alkal. Lösung an der Luft (KEHRMANN, DURET, *B.* 31, 2438). — Dunkelgrüne, metallisch glänzende Tafeln (aus Eisessig), die sich unter teilweiser Sublimation gegen 275° zersetzen. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser; löst sich in Natronlauge mit grüner Farbe.



2. 6.7(besw. 5.8)-Dioxy-5.8(besw. 6.7)-dioxo-2-methyl-5.8(besw. 6.7)-dihydro-phenazin, 6.7(besw. 5.8)-Dioxy-2-methyl-phenazinchinon-(5.8 bezw. 6.7) $C_{13}H_8O_4N_2$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Rhodizonsäure III. (Bd. VIII, S. 535) und 3.4-Diaminotoluol in verd. Salzsäure (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 323). Aus 5.6.7.8-Tetraoxy-2-methyl-phenazin beim Erwärmen an der Luft (N., K., *B.* 20, 315). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol mit brauner Farbe, schwer in Wasser; löslich in Alkalilauge mit violetter Farbe (N., K., *B.* 20, 323). — Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure 2-Methyl-phenazindichinon-(5.6.7.8) (N., K., *B.* 20, 324).



3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4N_2$.

1. 2.5-Dioxo-4.4-bis-[4-oxy-phenyl]-imidazolidin, 5.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-hydantoin $C_{15}H_{12}O_4N_2 = (HO \cdot C_6H_4)_2 \cdot C \cdot NH \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown OC \cdot NH \end{matrix}$.

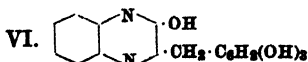
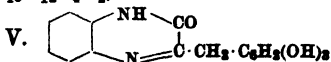
2.5-Dioxo-4.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidin, 5.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydantoin $C_{17}H_{16}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2 \cdot C \cdot NH \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown OC \cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus Anisil und Harnstoff in siedender alkoholischer Kalilauge (BILTZ, *B.* 42, 1800). Aus 5.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2-thio-hydantoin durch Oxydation in alkal. Permanganat-Lösung (*B.*). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 232°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Essigester, kaum in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydantoin $C_{19}H_{20}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2 \cdot C \cdot N(CH_3)_2 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown OC \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$.

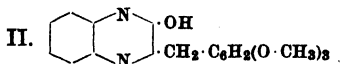
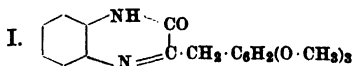
B. Aus 1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidin-(2) beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, *A.* 368, 218). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 114°. Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in den übrigen üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Säuren und Laugen.

5-Oxo-2-thion-4.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidin, 5.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2-thio-hydantoin $C_{17}H_{16}O_3N_2S = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2 \cdot C \cdot NH \begin{matrix} \diagup CS \\ \diagdown OC \cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus Anisil und Thioharnstoff in siedender alkoholischer Kalilauge (BILTZ, *B.* 42, 1799). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 188°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Benzol und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 5.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydantoin.

2. 3-Oxo-2-[3.4.5-trioxy-benzyl]-3.4-dihydro-chinoxalin, 2-[3.4.5-Trioxy-benzyl]-chinoxalin-(3) bezw. 3-Oxy-2-[3.4.5-trioxy-benzyl]-chinoxalin $C_{16}H_{12}O_4N_2$, Formel V bezw. VI.



3-Oxo-2-[3.4.5-trimethoxy-benzyl]-3.4-dihydro-chinoxalin, 2-[3.4.5-Trimethoxy-benzyl]-chinoxalon-(3) bezw. **3-Oxy-2-[3.4.5-trimethoxy-benzyl]-chinoxalin** $C_{18}H_{18}O_4N_2$, Formel I bezw. II. B. Aus 3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure beim



Kochen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in verd. Alkohol (MAUTHNER, B. 41, 3664). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_4N_2$.

1. **3.6-Dioxo-2.5-bis-[4-oxy-benzyl]-piperazin, Lactam des Tyrosyl-tyrosins, „Tyrosinanhydrid“** $C_{18}H_{18}O_4N_2 = HN<\begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH) \\ CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO \end{smallmatrix}>NH$.

Links-drehende Form, „[1-Tyrosin]-anhydrid“. B. Aus [1-Tyrosin]-methylester bei halbstündigem Erhitzen auf 135—140° (E. FISCHER, SCHRAUTH, A. 354, 35). — Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 277—280° (korr.; Zers.) schmelzen. Löslich in Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther; leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. $[\alpha]_D^{20}$: —223,8° (verd. Natronlauge; $p = 2,4$). — Hydrolyse mit verd. Natronlauge bei 37° führt zu einem Produkt, das zum größten Teil aus fast inaktivem Tyrosyl-tyrosin besteht. — Gibt die MILLONSche Reaktion.

2. **3.6-Dioxo-2.5-bis-[α -oxy-benzyl]-piperazin** $C_{18}H_{18}O_4N_2 = HN<\begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH(OH) \cdot C_6H_5) \\ CH[CH(OH) \cdot C_6H_5] \cdot CO \end{smallmatrix}>NH$.

1(oder 4)-Methyl-3.6-dioxo-2-[α -oxy-benzyl]-5-[α -methoxy-benzyl]-piperazin, Pikroroccellin $C_{20}H_{22}O_4N_2 = HN<\begin{smallmatrix} CO \text{---} CH(CH(OH) \cdot C_6H_5) \\ CH[CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CO \end{smallmatrix}>N \cdot CH_3$ oder

$CH_3 \cdot N<\begin{smallmatrix} CO \text{---} CH(CH(OH) \cdot C_6H_5) \\ CH[CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CO \end{smallmatrix}>NH$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl.

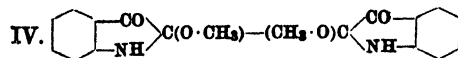
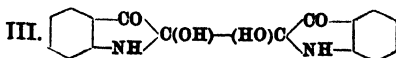
FORSTER, SAVILLE, Soc. 121 [1922], 816. — V. In einer Varietät von Roccella fuciformis (STENHOUSE, GROVES, A. 185, 14). — Darst. Durch Extraktion der vorher mit Wasser und Kalk behandelten Flechte mit siedendem Alkohol (Str., Gr.). — Sehr bitter schmeckende Prismen (aus Alkohol), die bei 192—194° (Str., Gr.), je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 190° und 200° (F., S.) schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$: +12,5° (Chloroform; $c = 4$) (F., S.). Unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther und Benzol (Str., Gr.); unlöslich in kalten verdünnten Säuren und Alkalien (F., S.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Anhydripikroroccellin (S. 80), beim Erhitzen auf 220° oder besser beim Kochen mit Eisessig und etwas Salzsäure Xanthoroccellin (Bd. XXIV, S. 432) (Str., Gr.; F., S.). Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure erhält man Benzoesäure und anscheinend auch Benzaldehyd (Str., Gr.). — Physiologische Wirkung: BRUNTON bei Str., Gr., A. 185, 25.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_4N_2$.

1. **2.2'-Dioxy-3.3'-dioxo-diindolnyl-(2.2')** $C_{16}H_{12}O_4N_2$, Formel III.

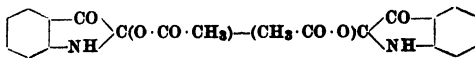
2.2'-Dimethoxy-3.3'-dioxo-diindolnyl-(2.2'), 2.2'-Dimethoxy-2.2'-dihydro-indigo $C_{18}H_{16}O_4N_2$, Formel IV. B. Aus Dehydroindigo (Bd. XXIV, S. 435) und Methanol in Gegen-



wart von Natriummethylat (KALB, B. 42, 3652). — Gelbe Platten (aus Chloroform). Zersetzt sich allmählich bei ca. 200° unter Schwarzfärbung. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Methanol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung Indigweiß.

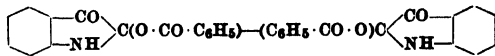
2,2'-Diacetoxy-3,3'-dioxo-diindolyl-(2,2'), 2,2'-Diacetoxy-2,2'-dihydro-indigo, „Dehydroindigodiacetat“

$C_{20}H_{16}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KALB, *B.* **45** [1912], 2136. — *B.* Aus Indigo bei allmählichem Versetzen seiner Suspension in Eisessig mit Kaliumpermanganat, Bleidioxid oder Mangandioxid (O'NEILL, *Chem. N.* **85**, 124; MARCHLEWSKI, RADCLIFFE, *J. pr.* [2] **58**, 103; vgl. K., *B.* **42**, 3651; D. R. P. 216889; *C.* **1910 I**, 308; *Frdl.* **10**, 358). Beim Eintragen einer heiß gesättigten benzolischen Lösung von Dehydroindigo (Bd. XXIV, S. 435) in kalten Eisessig (K., *B.* **42**, 3650). — Grünstichig blaßgelbe Prismen oder Blättchen. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte; in der Wärme findet Zersetzung statt (O'N.; M., R.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° Essigsäure, Indigo und eine rote, harzige Masse (O'N.). Liefert beim Kochen mit Natriumsulfit in verd. Alkohol das Natriumsalz der 3,3'-Dioxo-diindolyl-(2,2')-disulfonsäure-(2,2') (?) (Syst. No. 3707) (K., *B.* **42**, 3658; D. R. P. 217477; *C.* **1910 I**, 488; *Frdl.* **10**, 361). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure, Isatin und Indigo (O'N.; M., R.). Beim Behandeln mit verd. Natronlauge entstehen Natriumacetat, Diisatinsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 609) und Indigo (M., R.; vgl. O'N.). Beim Erhitzen in Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln in Gegenwart von Pyridin, Natriumcarbonat oder Calciumhydroxyd unter Ausschluß von Wasser entsteht Dehydroindigo (K., *B.* **42**, 3649; D. R. P. 216889).



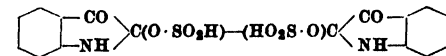
2,2'-Dibenzoyloxy-3,3'-dioxo-diindolyl-(2,2'), 2,2'-Dibenzoyloxy-2,2'-dihydro-indigo, „Dehydroindigodibenzooat“

$C_{30}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Konstitution analog der vorangehenden Verbindung. — *B.* Aus Dehydroindigo (Bd. XXIV, S. 435) und Benzoesäure in Benzol-Lösung (KALB, *B.* **42**, 3651). — Gelbe Blättchen. — Zerfällt beim Erhitzen in Toluol analog wie die vorangehende Verbindung.



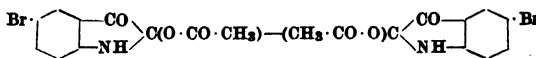
2,2'-Dischwefligsäureester des 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxo-diindolyls-(2,2')

$C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. Die von KALB, *B.* **42**, 3653 dargestellte Verbindung ist Syst. No. 3707 als 3,3'-Dioxo-diindolyl-(2,2')-disulfonsäure-(2,2') (?) eingeordnet.



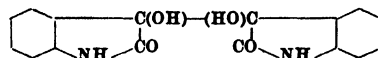
5,5'-Dibrom-2,2'-diacetoxy-3,3'-dioxo-diindolyl-(2,2')

$C_{20}H_{14}O_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus in Eisessig suspendiertem 5,5'-Dibrom-indigo bei allmählichem Versetzen mit Kaliumpermanganat (KALB, *B.* **42**, 3652; D. R. P. 216889; *C.* **1910 I**, 308; *Frdl.* **10**, 358). — Gelbgrüne, mikroskopische Prismen. Läßt sich nicht unzersetzt in Lösung bringen. — Liefert bei kurzem Kochen in Benzol in Gegenwart von Pyridin oder beim Erhitzen mit Nitrobenzol auf 105–110° 5,5'-Dibrom-dehydroindigo (Bd. XXIV, S. 436) (K., *B.* **42**, 3652; D. R. P. 216889). Beim Kochen mit Natriumsulfit in verd. Alkohol entsteht das Natriumsalz der 5,5'-Dibrom-3,3'-dioxo-diindolyl-(2,2')-disulfonsäure-(2,2') (?) (Syst. No. 3707) (K., *B.* **42**, 3660; D. R. P. 217477; *C.* **1910 I**, 488; *Frdl.* **10**, 361).



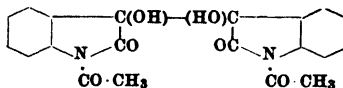
2,3,3'-Dioxy-2,2'-dioxo-diindolyl-(3,3'), 3,3'-Dioxy-3,3'-dihydro-isotindigo, Isatyd

$C_{16}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KOHN, KLEIN, *M.* **33** [1912], 931; LEFÈVRE, *Bl.* [4] **19** [1916], 113; KO., OSTERSTETZER, *M.* **37** [1916], 26; KO., *B.* **49** [1916], 2514; HANTZSCH, *B.* **54** [1921], 1271; WAHL, HANSEN, *C. r.* **178** [1924], 395; HANSEN, *A. ch.* [10] **1** [1924], 125; SUMPTER, *Am. Soc.* **54** [1932], 2917; STOLLÉ, MERKLE, *J. pr.* [2] **139** [1934], 329; W., *Bl.* [5] **2** [1935], 1242. — *B.* Aus Isatin in warmem Alkohol durch Einw. von geringen Mengen Ammoniumhydrosulfid (LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 382; *J. pr.* [1] **25**, 436; vgl. W., HA., *C. r.* **178**, 395; HA., *A. ch.* [10] **1**, 124). Durch Reduktion von Isatin mit Zink in sehr verd. Schwefelsäure in der Wärme (LAU., *J. pr.* [1] **47**, 166; *A.* **72**, 285), mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (BAEYER, *B.* **12**, 1309) oder mit Zinkstaub in Alkohol-Eisessig-Gemisch (HELLER, *B.* **37**, 943). Aus Dioxindol bei der Oxydation mit Luft in geschmolzenem Zustand (HE., *B.* **37**, 946) oder in wäßr. Lösung (B., KNOP, *A.* **140**, 10; HE., *B.* **37**, 946). Aus Dioxindol und Isatin in Wasser bei 100° oder rascher in Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (HE., *B.* **37**, 944; W., HA., *C. r.* **178**, 394; HA., *A. ch.* [10] **1**, 126). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol oder Äther) oder gelbliche Schuppen (aus Dimethylanilin). Sintert oberhalb 230° und schmilzt gegen 245° (Zers.) (HE.). Schwer löslich in Alkohol und Äther in der Siedehitze, unlöslich in Wasser (LAU., *A. ch.* [3] **3**, 383;

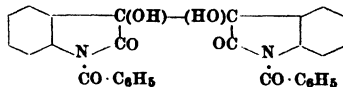


J. pr. [1] 25, 436). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1777,3 kcal/Mol (D'ALADERN, *C. r.* 116, 1458). — Einw. von siedender Salpetersäure: LAU., *A. ch.* [3] 3, 383; *J. pr.* [1] 25, 437. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (B., KN., *A.* 140, 9) oder mit Zinkstaub und Essigsäure (HE., *B.* 37, 941, 946) Dioxindol. Gibt beim Behandeln mit verd. Alkalilauge und Ansäuern des Reaktionsprodukts Isatin (HE.); beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge, nachfolgenden Versetzen mit Salzsäure und gelinden Abdampfen entstehen Isatin und Isatan (Hydrindin) (S. 78) (LAU., *A. ch.* [3] 3, 475; *J. pr.* [1] 25, 449; *A.* 72, 283); beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130° entstehen Isatin und Dioxindol (Hydrindinsäure) (KN., *J. pr.* [1] 97, 76). Gibt bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin O-Benzoyl-dioxindol neben anderen Produkten (HE.). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure Isatin- β -phenylhydrazon (HE.). — Gibt mit Thiophen und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (HE.).

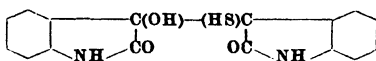
1.1'-Diacetyl-3.3'-dioxo-2.2'-dioxo-diindolinylnyl-(3.3'), N,N'-Diacetyl-isatyd $C_{30}H_{16}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Acetyl-isatin (Bd. XXI, S. 447) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte (HELLER, *B.* 37, 945). — Warzen (aus Toluol), Stäbchen (aus Eisessig). F: 198° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin, etwas löslich in Eisessig. — Gibt bei kürzerer Einw. von verd. Natronlauge N-Acetyl-isatin, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 180° und andere Produkte. — Gibt mit Thiophen und konz. Schwefelsäure eine blaßgrüne Färbung, die allmählich in Blau übergeht.



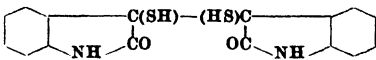
1.1'-Dibenzoyl-3.3'-dioxo-2.2'-dioxo-diindolinylnyl-(3.3'), N,N'-Dibenzoyl-isatyd $C_{30}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzoyl-isatin analog der vorangehenden Verbindung (HELLER, *B.* 37, 945). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Eisessig und Benzol.



3'-Oxy-3-mercapto-2.2'-dioxo-diindolinylnyl-(3.3'), Monothioisatyd (Sulfisatyd, „Sulfasatyd“) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz von Kalilauge zu einer alkoh. Lösung von Dithioisatyd (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 469; *J. pr.* [1] 25, 444). — Farbloses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther (LAU., *A. ch.* [3] 3, 470; *J. pr.* [1] 25, 444). — Gibt beim Behandeln mit Kalilauge Isatan (Hydrindin) (S. 78) und andere Produkte (LAU., *A. ch.* [3] 3, 475; *J. pr.* [1] 25, 449; 47, 162).

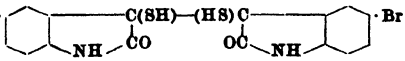


3.3'-Dimercapto-2.2'-dioxo-diindolinylnyl-(3.3'), Dithioisatyd (Disulfisatyd, „Sulfesatyd“) $C_{16}H_{12}O_4N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DORNIER, MARTINET, *Bl.* [4] 33 [1923], 782 Anm.; HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 119. — *B.* Aus Isatin bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in siedendem Alkohol (ERDMANN, *J. pr.* [1] 24, 16; LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 463; *J. pr.* [1] 25, 438). — Gelbgraues, amorphes Pulver, das sich beim Schmelzen zersetzt (LAU., *A. ch.* [3] 3, 464; *J. pr.* [1] 25, 440). Leicht löslich in Alkohol und Äther in der Wärme, unlöslich in siedendem Wasser (LAU., *A. ch.* [3] 3, 463; *J. pr.* [1] 25, 440). — Liefert beim Kochen mit Ammoniumdisulfid in Alkohol je nach den Versuchsbedingungen das Ammoniumsalz der sulfisatanigen Säure (s. u.), neben wechselnden Mengen an anderen, nicht näher untersuchten Produkten oder Isatan (S. 78), Bis-[indol-(3)]-indigo (Indin) (Bd. XXIV, S. 431) und andere Produkte (LAU., *J. pr.* [1] 25, 344, 347). Bei Einw. von Ammoniak entsteht Monothioisatyd, beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge je nach den Reaktionsbedingungen dieses und wenig Indin oder fast ausschließlich Indin (LAU., *A. ch.* [3] 3, 464, 469, 471; *J. pr.* [1] 25, 440, 444, 445; vgl. a. LAU., *J. pr.* [1] 47, 162).

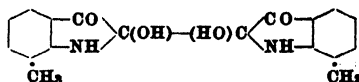


Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2S_2(?)$, „sulfisatanige Säure“. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfid in Alkohol (LAURENT, *J. pr.* [1] 25, 344). — Blättrige Nadeln. — $(NH_4)_2C_{16}H_{14}O_4N_2S_2(?) + 2H_2O$. Hellgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

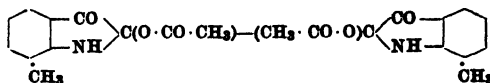
5.5'-Dibrom-3.3'-dimercapto-2.2'-dioxo-diindolinylnyl-(3.3'), Dibromdithioisatyd $C_{16}H_{10}O_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 5-Bromisatin (GERJOKK, *J. pr.* [1] 95, 281, 283). — Gelbliches Pulver, das beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol und Äther.



2. 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxo-7,7'-dimethyl-diindoliny-(2,2') $C_{18}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.



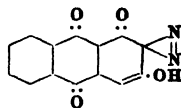
2,2'-Diacetoxy-3,3'-dioxo-7,7'-dimethyl-dehydroindigo-diacetat¹⁾ ($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Dimethyl-dehydroindigo-diacetat¹⁾) $C_{22}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. B.



Aus 7,7'-Dimethyl-indigo bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig (KALB, D. R. P. 217477; C. 1910 I, 488; *Frdl.* 10, 361). — Graugrünliche Prismen, die sich von ca. 150° an zersetzen. — Liefert beim Kochen mit Natriumsulfit 3,3'-Dioxo-7,7'-dimethyl-diindoliny-(2,2')-disulfonsäure-(2,2')(?).

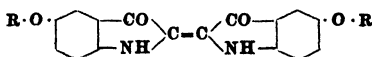
k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4N_2$.

1. 2-Diazid des 3-Oxy-1,2,9,10-tetraoxo-1,2,9,10-tetrahydro-anthracens, 3-Oxy-anthradichinon-(1,2,9,10)-diazid-(2) $C_{14}H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, s. Bd. XVI, S. 543.



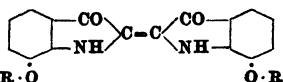
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_4N_2$.

1. Bis-[5-oxy-indol-(2)]-indigo¹⁾, 5,5'-Dioxy-indigo $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).



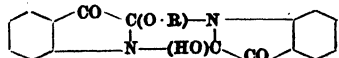
Bis-[5-methoxy-indol-(2)]-indigo¹⁾, 5,5'-Dimethoxy-indigo $C_{18}H_{14}O_4N_2$, s. obenstehende Formel (R = CH₃). B. Aus 5-Methoxy-isatin-oxim-(2) beim Kochen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (WIELAND, SEMPER, GMELIN, A. 367, 78). — Dunkelblaue Prismen (aus Chloroform) oder Nadeln (aus Xylol). Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform; löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Absorptionsspektrum: W., S., G.

2. Bis-[7-oxy-indol-(2)]-indigo¹⁾, 7,7'-Dioxy-indigo $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).



Bis-[7-methoxy-indol-(2)]-indigo¹⁾, 7,7'-Dimethoxy-indigo $C_{18}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH₃). B. Aus 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart von wenig Natronlauge (RIEGER, B. 22, 2351). — Blaue Nadeln (aus Chloroform). Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

3. Verbindung $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

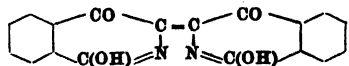


Methyläther $C_{17}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH₃). Diese Konstitution wird der Bd. XXI, S. 583 als „Methylisatoid“ beschriebenen Verbindung zugeschrieben (s. a. Ergw. Bd. XX/XXII, S. 459).

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4N_2$.

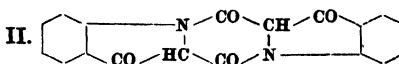
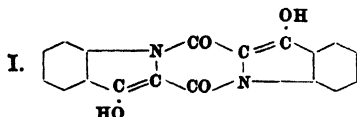
1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_4N_2$.

1. Bis-[1-oxy-isochinolin-(3)]-indigo¹⁾ (*Carbindigo*) $C_{18}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, s. Di-[isocarbostyryl-(3)]-indigo, Bd. XXIV, S. 521.



2. Cyclisches Dilactam der Indoxylsäure, „Diindoxylsäureanhydrid“ $C_{18}H_{10}O_4N_2$, Formel I bzw. II (S. 97), bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus Anilinomalonsäure-dimethylester beim Destillieren unter 37 mm Druck (CONRAD, REINBAUGH, B. 35, 523;

¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773.



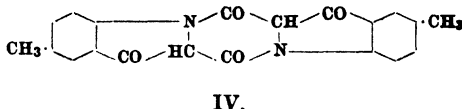
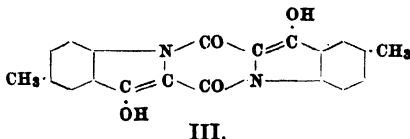
vgl. BLANK, *B.* 31, 1816). Aus Indoxylsäure-methylester beim Erhitzen auf 240—260° (C., R.). — Hellgelbe Blättchen, die bei 290° noch nicht schmelzen (C., R.). Sehr schwer löslich in Äther, Alkohol oder Eisessig; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz (C., R.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_4N_2$.

1. *N.N'*-Phthalyl-3,3'-dioxy-benzidin $C_{20}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

N.N'-Phthalyl-3,3'-dimethoxy-benzidin, *N.N'*-Phthalyl-o-dianisidin $C_{22}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH₃). Diese Konstitution wurde früher für eine Verbindung angenommen, die jetzt als *N.N*-Phthalyl-o-dianisidin erkannt ist; s. Bd. XXI, S. 498.

2. *Cyclisches Dilactam der 5-Methyl-indoxylsäure* $C_{20}H_{14}O_4N_2$, Formel III bzw. IV, bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 5-Methyl-

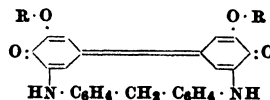


indoxylsäure-methylester beim Erhitzen auf 240—250° (CONRAD, REINBACH, *B.* 35, 525). — Gelbliches, kristallinisches Pulver. Sublimierbar. Sehr schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4N_2$.

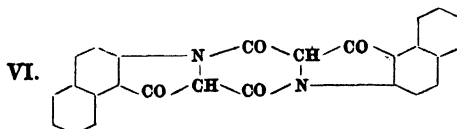
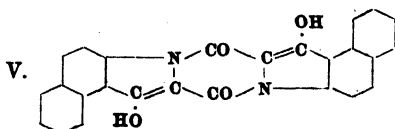
Oxy-oxo-Verbindung $C_{28}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

Dimethyläther $C_{27}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH₃). *B.* Aus Cörlignon (Bd. VIII, S. 537) beim Erhitzen mit 4,4'-Diamino-diphenylmethan in Eisessig (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* 31, 621; vgl. L., *B.* 42, 1851). — Sehr hygroskopisch (L., C.).



n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4N_2$.

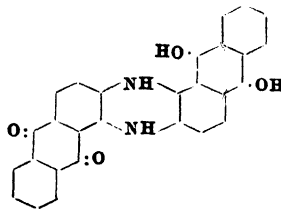
Cyclisches Dilactam der 4,5-Benzo-indoxylsäure $C_{28}H_{14}O_4N_2$, Formel V bzw. VI, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4,5-Benzo-indoxylsäureester beim Erhitzen



auf 240—250° (CONRAD, REINBACH, *B.* 35, 525). — Krystallinisch. Sublimierbar. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_4N_2$.

1''-4''-Dioxy-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]¹⁾, 9'.10'-Dioxy-1.4-dihydro-[anthraceno-1'.2':2.3-anthrachinono-1''.2'':5.6-pyrazin]¹⁾, Dihydroindanthren $C_{28}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Als Dinatriumsalz bei der Reduktion von Indanthren mit alk. $Na_2S_2O_4$ -Lösung bei 60–70° (BASF, D.R.P. 129845, 129848; C. 1902 I, 839; *Frdl.* 6, 412, 414; SCHOLL, B. 36, 3416; SCH., STEINKOPF, KABACZNIK, B. 40, 390). — Das Dinatriumsalz liefert beim Erhitzen unter Druck auf 220° bis 230° 1'.4'.1'' (oder 1'.4'.4'')-Trioxo-9.10.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin] (Bd. XXIV, S. 499) und Indanthren (SCH., STEGMÜLLER, B. 40, 927). — Verwendung als Farbstoff unter dem Namen Leuko-Indanthrenblau: *Schultz, Tab.*, 7. Aufl. No. 1230. — $Na_2C_{28}H_{14}O_4N_2 + aq$ (?) (SCH., ST., K.). Kupferglänzende Nadeln. Löslich in warmer Natronlauge mit blauer Farbe (BASF, D.R.P. 129848). Wird an der Luft für sich oder in Lösung rasch zu Flavanthren oxydiert (SCH.; SCH., ST., K.).



1'.4''-Dibenzoyloxy-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]¹⁾ $C_{42}H_{24}O_6N_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Aus Indanthren durch Verküpfung mit alk. $Na_2S_2O_4$ -Lösung bei 60° und Behandlung der Reaktions-Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHOLL, STEINKOPF, KABACZNIK, B. 40, 391). — Blaues, kristallinisches Pulver.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_5N_2$.

2-Oxo-4-[d-arabo-tetraoxybutyl]- Δ^4 -imidazolin, 4-[d-Arabo-tetraoxybutyl]-imidazon-(2) $C_7H_{12}O_5N_2 =$ $HO-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-NH$ bzw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-4-[d-arabo-tetraoxybutyl]-imidazon-(2) $C_{13}H_{16}O_5N_2 =$ $HO-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-NH$ bzw. desmotrope Oxy-Form. B. Beim Behandeln von salzsaurem d-Glykosamin (Bd. IV, S. 328) mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (STEUDEL, H. 33, 224; 34, 369). — Kristalle (aus Wasser oder Alkohol). Bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 210° (unkorr.) (St., H. 33, 224; 34, 372). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 156 Tln. Wasser (St., H. 34, 372). $[\alpha]_D^{20} + 76,9^\circ$ (Wasser; $p = 0,65$) (St., H. 34, 372).

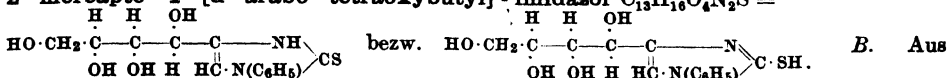
1-Allyl-4-[d-arabo-tetraoxybutyl]-imidazolthion-(2) bzw. 1-Allyl-2-mercapto-4-[d-arabo-tetraoxybutyl]-imidazol $C_{10}H_{16}O_4N_2S =$

$HO-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-NH$ bzw. $HO-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}-N$

B. Aus d-Glykosamin und Allylsenföhl in wäbr. Aceton (NEUBERG, WOLFF, B. 34, 3845). — Prismen. F: 138°. Etwas leichter löslich als die nachfolgende Verbindung.

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

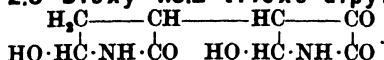
1-Phenyl-4-[d-arabo-tetraoxybutyl]-imidazolthion-(2) bzw. 1-Phenyl-2-mercapto-4-[d-arabo-tetraoxybutyl]-imidazol $C_{13}H_{16}O_4N_2S =$



d-Glykosamin und Phenylsenföhl in wäbr. Aceton (NEUBERG, WOLFF, B. 34, 3843). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 208°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer in wasserfreiem Aceton, unlöslich in Benzol und Essigester. $[\alpha]_D^{20} + 58,3^\circ$ (Wasser; c = 2).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_5N_2$.

2.5'-Dioxy-4.5.2'-trioxo-dipyrrolidyl-(3.3') $C_8H_{10}O_5N_2 =$

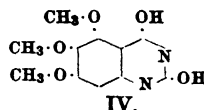
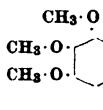
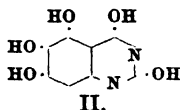
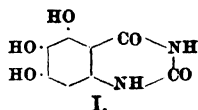


1.1'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-2.5'-dioxy-4.5.2'-trioxo-dipyrrolidyl-(3.3')

$C_{24}H_{26}O_5N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{HC} - \text{CO} \\ | \quad | \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{HC} \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO} \quad \text{HO} \cdot \text{HC} \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO} \end{array}$ Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, Soc. 91, 799. — B. Beim Kochen von 1.1'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-2.4.5.2'.5'-penta-oxo-dipyrrolidyliden-(3.3') (Bd. XXIV, S. 527) mit Zinkstaub und Eisessig (R., Soc. 89, 1851). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 160–161° (R., Soc. 89, 1852). Leicht löslich in heißem Alkohol (R., Soc. 89, 1852). — Gibt in Alkohol mit Ferrichlorid eine violette Färbung, die beim Erwärmen in Rot übergeht (R., Soc. 89, 1852).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_5N_2$.

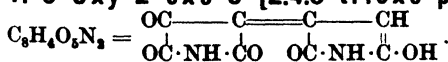
5.6.7-Trioxo-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin bzw. 2.4.5.6.7-Penta-oxo-chinazolin $C_8H_6O_5N_2$, Formel I bzw. II.



5.6.7-Trimethoxy-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin bzw. 2.4-Dioxy-5.6.7-trimethoxy-chinasolin $C_{11}H_{12}O_5N_2$, Formel III bzw. IV. B. Beim Erhitzen von 6-Amino-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure-methylester mit Harnstoff auf 160–180° (POLLAK, GOLDSTEIN, A. 351, 169). — Krystalle (aus Alkohol). F: 261–264° (unkorr.; Zers.). Löslich in Kalilauge.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_5N_2$.

1. 5-Oxy-2-oxo-3-[2.4.5-trioxo-pyrrolidyliden-(3)]-Δ⁴-pyrrolin



1-Phenyl-5-mercapto-2-oxo-3-[1-phenyl-4.5-dioxo-2-thion-pyrrolidyliden-(3)]-Δ⁴-pyrrolin $C_{10}H_{12}O_5N_2S_2 =$ $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} = \text{C} - \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CS} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$ Vgl. 1.1'-Diphenyl-4.5.2'-trioxo-2.5'-dithion-dipyrrolidyliden-(3.3') (Mercaptoform), Bd. XXIV, S. 528.

2. 5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[4-oxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[4-oxy-phenyl]-barbitursäure, 5-[4-Oxy-phenyl]-dialursäure, „Alloxanphenol“ $C_{10}H_8O_5N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \quad | \\ \text{HO} > \text{C} < \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO} \end{array}$ Zur Konstitution vgl. a. BOMBRINGER

& Söhne, D. R. P. 115817; C. 1901 I, 72; Frdl. 8, 165. — B. Bei der Kondensation von Alloxan (Bd. XXIV, S. 500) mit Phenol in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Zinkchlorid in verd. Alkohol oder Wasser auf dem Wasserbad (B. & S., D. R. P. 107720; C. 1900 I, 1113; Frdl. 5, 863). — Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 200° gelb und

schmilzt unter Zersetzung bei 255—257°; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (B. & S., D.R.P. 107720). — Beim Verseifen mit 10 n-Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht 4-Oxy-phenyltartronsäure (Bd. X, S. 558) (B. & S., D.R.P. 115817).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_5N_2$.

1. **5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[4(?) - oxy-2(?) - methyl-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[4(?) - oxy-2(?) - methyl-phenyl]-barbitursäure, 5-[4(?) - Oxy-2(?) - methyl-phenyl]-dialursäure, „Alloxan - m - kresol“**
 $C_{11}H_{10}O_5N_2 = (HO)(CH_3)C_6H_4 \begin{matrix} HO \\ \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \end{matrix} CO$. B. Aus Alloxan und m-Kresol analog der vorhergehenden Verbindung (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720; C. 1900 I, 1113; *Frdl.* 5, 863). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 230° und zersetzt sich bei 270°.

2. **5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-barbitursäure, 5-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-dialursäure, „Alloxan - p - kresol“** $C_{11}H_{10}O_5N_2 = (HO)(CH_3)C_6H_4 \begin{matrix} HO \\ \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \end{matrix} CO$. Zur Konstitution vgl. a. BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 115817; C. 1901 I, 72; *Frdl.* 6, 165. — B. Aus Alloxan und p-Kresol analog den beiden vorangehenden Verbindungen (B. & S., D.R.P. 107720; C. 1900 I, 1113; *Frdl.* 5, 863). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 228—230° (B. & S., D.R.P. 107720). — Beim Erwärmen mit 10 n-Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man 6-Oxy-3-methyl-phenyltartronsäure (Bd. X, S. 560) (B. & S., D.R.P. 115817).

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_5N_2$.

1. **5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-phenacyl-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-phenacyl-barbitursäure, 5-Phenacyl-dialursäure** $C_{13}H_{10}O_5N_2 =$

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \begin{matrix} HO \\ \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \end{matrix} CO$. B. Bei der Kondensation von Alloxan mit Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung (KÜHLING, B. 38, 3005). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Gibt bei 110° das Krystallwasser ab (K., B. 41, 1661). F: 212° (Zers.) (K., B. 38, 3005). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin (K., B. 38, 3005). — Liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad 5-[α-Brom-phenacyl]-dialursäure (s. u.) (K., SCHNEIDER, B. 42, 1295). Bei schwachem Erwärmen mit 0,1 n-Soda-Lösung entsteht Phenacyl-tartronsäure (Bd. X, S. 1022); bei längerem Erhitzen mit verd. Alkalicarbonat-Lösungen bildet sich unter Ammoniak-Entwicklung ein blauvioletter Farbstoff (K., B. 41, 1659). Wird durch Natriumäthylat-Lösung gefällt (K., B. 41, 1661). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Natronlauge erhält man Phenacylglykolsäure-ureid (Bd. X, S. 959) (K., B. 38, 3005; 41, 1660). Liefert mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure O-Acetyl-5-phenacyl-dialursäure (s. u.) (K., B. 38, 3006; B. 41, 1662). — $Ag_2C_{13}H_8O_5N_2$. Gelatinöse (K., B. 41, 1661).

5-Acetoxy-5-phenacyl-barbitursäure, O-Acetyl-5-phenacyl-dialursäure
 $C_{14}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot O \\ \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \end{matrix} CO$. B. Aus 5-Phenacyl-dialursäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (KÜHLING, B. 38, 3006; 41, 1662). — Krystalle. F: 236—237° (Zers.) (K., B. 41, 1662). Leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser; löslich in Soda-Lösung (K., B. 38, 3006).

5-Benzoyloxy-5-phenacyl-barbitursäure, O-Benzoyl-5-phenacyl-dialursäure
 $C_{19}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \\ \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \end{matrix} CO$. B. Beim Erwärmen von Phenacyldialursäure mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1296). — Prismen (aus Alkohol). F: 252° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Wasser.

5-Oxy-5-[α-brom-phenacyl]-barbitursäure, 5-[α-Brom-phenacyl]-dialursäure
 $C_{13}H_8O_5N_2Br = C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \begin{matrix} HO \\ \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \end{matrix} CO$. B. Beim Erwärmen von Phenacyl-dialursäure mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1295). —

Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 217° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aceton. — $\text{Ag}_3\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}$.

5-Acetoxy-5-[α -brom-phenacyl]-barbitursäure, O-Acetyl-5-[α -brom-phenacyl]-dialursäure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO} \cdot \text{NH}$. B. Aus 5-[α -Brom-phenacyl]-dialursäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäuremonohydrat (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1296). — Prismen. F: 194° (Zers.).

2. 5-Oxy-5-p-tolacyl-barbitursäure, 5-p-Tolacyl-dialursäure $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} > \text{CO} \cdot \text{NH}$. B. Bei der Kondensation von Alloxan mit 4-Methyl-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei -7° (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1287). — Blättchen mit 1 H_2O (aus wäßr. Aceton). F: 241–242° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Bei schwachem Erwärmen mit 0,1n-Soda-Lösung erhält man p-Tolacyltartronursäure (Bd. X, S. 1022). Gibt mit Essigsäureanhydrid bezw. Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat O-Acetyl (bezw. O-Benzoyl)-5-p-tolacyl-dialursäure. — $\text{Na}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_3$. Amorpher Niederschlag.

5-Acetoxy-5-p-tolacyl-barbitursäure, O-Acetyl-5-p-tolacyl-dialursäure $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO} \cdot \text{NH}$. B. Beim Behandeln von 5-p-Tolacyl-dialursäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1288). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 220° (unter Gasentwicklung). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, Äther und Wasser, leicht in Aceton und heißem Alkohol.

5-Benzoyloxy-5-p-tolacyl-barbitursäure, O-Benzoyl-5-p-tolacyl-dialursäure $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO} \cdot \text{NH}$. B. Beim Erwärmen von 5-p-Tolacyl-dialursäure mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1288). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, leicht in Aceton.

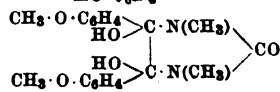
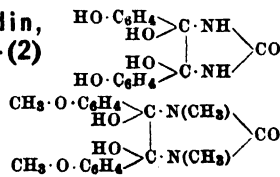
f) Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}_5\text{N}_2$.

4.5-Dioxy-2-oxo-4.5-bis-[4-oxy-phenyl]-imidazolidin, 4.5-Dioxy-4.5-bis-[4-oxy-phenyl]-imidazolidon-(2)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidon-(2) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Kochen von Anisil (Bd. VIII, S. 428) mit N.N'-Dimethylharnstoff in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BLTZ, A. 368, 218). — Prismen (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Essigester, kaum in Äther, Ligroin, Aceton und Chloroform. — Beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 1.3-Dimethyl-5.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydantoin (S. 92), neben Anisil und N.N'-Dimethylharnstoff.



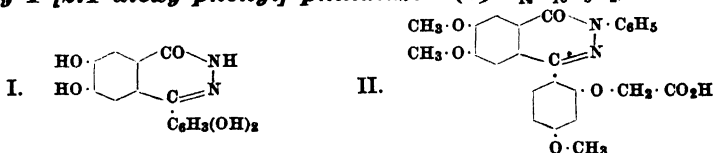
g) Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-18}\text{O}_5\text{N}_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$.

1. 5-Oxy-2.4.6-trioxy-5-[4-oxy-naphthyl-(1)]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[4-oxy-naphthyl-(1)]-barbitursäure, 5-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-dialursäure, „Alloxan- α -naphthol“ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} > \text{CO} \cdot \text{NH}$.

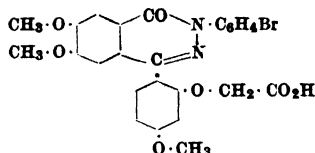
B. Bei der Kondensation von Alloxan (Bd. XXIV, S. 500) mit α -Naphthol in Gegenwart von Salzsäure oder Zinkchlorid (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 107720; C. 1900 I, 1113; Frdl. 5, 863). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

2. 6.7-Dioxy-4-oxo-1-[2.4-dioxy-phenyl]-3.4-dihydro-phthalazin, 6.7-Dioxy-1-[2.4-dioxy-phenyl]-phthalazon-(4) $C_{14}H_{10}O_5N_2$, Formel I.



3-Phenyl-6.7-dimethoxy-1-[4-methoxy-2-(carboxy-methoxy)-phenyl]-phthalazon-(4), Anhydro-brasilinsäurephenylhydrazon $C_{25}H_{22}O_7N_2$, Formel II. *B.* Aus Brasilinsäure (Bd. X, S. 1042) und überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 81, 1032). — Nadeln (aus Methanol). F: 227°.

3-[4-Brom-phenyl]-6.7-dimethoxy-1-[4-methoxy-2-(carboxy-methoxy)-phenyl]-phthalazon-(4), Anhydro-[brasilinsäure-(4-brom-phenylhydrazon)] $C_{25}H_{21}O_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brasilinsäure und überschüssigem 4-Brom-phenylhydrazin in Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 81, 1033). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 180—182°. Wird anscheinend bei 200—210° zum Teil wieder fest.



h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5N_2$.

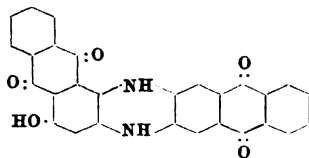
5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[β-oxo-α,γ-diphenyl-propyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[α,α'-diphenyl-acetonyl]-barbitursäure, 5-[α,α'-Diphenyl-acetonyl]-dialursäure $C_{15}H_{10}O_5N_2$, =

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) > C \begin{matrix} \text{CO} \cdot NH \\ \text{CO} \cdot NH \end{matrix} > CO$. *B.* Aus Alloxan und Dibenzylketon in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KÜHLING, *B.* 38, 3007). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Aceton, leichter in heißem Alkohol.

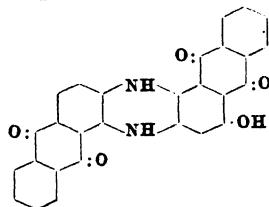
i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_5N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_5N_2$.

1. 3-Oxy-1'.4'.1''.4''-tetraoxo-9.10.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':6.7-phenazin]¹⁾, 4'-Oxy-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 2''.3'':5.6-pyrazin]¹⁾, 3-Oxy-1.2; 6.7-diphtalyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{28}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Purpurin (Bd. VIII, S. 509) mit 2.3-Diamino-anthrachinon und Borsäure in Phenol bezw. Rohkresol (BAYER & Co., D. R. P. 178130; *C.* 1907 I, 775; *Frdl.* 8, 347). — Löslich in Chinolin mit reinblauer, in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe. Löst sich in alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung mit brauner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe blau.



2. 3-Oxy-1'.4'.1''.4''-tetraoxo-9.10.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]¹⁾, 4'-Oxy-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin]¹⁾, 3-Oxy-1.2; 5.6-diphtalyl-9.10-dihydro-phenazin, 4-Oxy-indanthren $C_{28}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von Purpurin mit 1.2-Diamino-anthrachinon und Borsäure in Rohkresol (BAYER & Co., D. R. P. 178130; *C.* 1907 I, 775; *Frdl.* 8, 346). — Löslich in Chinolin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung eine blaue Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle grünlichblau gefärbt wird.



¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-2} O_6 N_2$.

2.5-Dioxo-4-[$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraoxy-butyl]-imidazolidin, 5-[$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraoxy-butyl]-hydantoin $C_7 H_{11} O_6 N_2 =$ $\begin{array}{c} HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot HC \cdot NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH > CO. \end{array}$

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-[$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraoxy-butyl]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-[$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraoxy-butyl]-hydantoin $C_{13} H_{15} O_6 N_2 =$ $\begin{array}{c} HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot HC \text{---} NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6 H_5) > CO. \end{array}$ B.

Aus d-Glykosaminsäure (Bd. IV, S. 522) und Phenylisocyanat in $\frac{1}{2}$ n-Alkalilauge unter Eiskühlung (NEUBERG, B. 35, 4013). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 199—201°. $[\alpha]_D^{20}$: +93,2° (Wasser; c = 1,9).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_6 N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10} H_8 O_6 N_2$.

1. 5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[2.4-dioxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[2.4-dioxy-phenyl]-barbitursäure, 5-[2.4-Dioxy-phenyl]-dialursäure, „Alloxanresorcin“ $C_{10} H_8 O_6 N_2 =$ $\begin{array}{c} (HO)_2 C_6 H_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ HO > C < \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array} > CO. \end{array}$ B. Beim Erwärmen von Alloxan mit Resorcin in Wasser auf dem Wasserbad (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 107720, 113722; C. 1900 I, 1113; II, 795; *Frdl.* 5, 863; 6, 163). — Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich von 200° ab (B. & S., D. R. P. 107720).

2. 5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[3.4-dioxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[3.4-dioxy-phenyl]-barbitursäure, 5-[3.4-Dioxy-phenyl]-dialursäure, „Alloxanbrenzcatechin“ $C_{10} H_8 O_6 N_2 =$ $\begin{array}{c} (HO)_2 C_6 H_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ HO > C < \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array} > CO. \end{array}$ B. Bei der Kondensation von Alloxan mit Brenzcatechin in Gegenwart von Salzsäure oder Zinkchlorid (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 107720; C. 1900 I, 1113; *Frdl.* 5, 863). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich von 200° an. — Gibt beim Erwärmen mit 10n-Kalilauge auf dem Wasserbad 3.4-Dioxy-phenyltartronsäure (Bd. X, S. 579) (B. & S., D. R. P. 115817; C. 1901 I, 72; *Frdl.* 6, 165).

5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-barbitursäure, [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-dialursäure, „Alloxanguajacol“ $C_{11} H_{10} O_6 N_2 =$ $\begin{array}{c} (HO)(CH_3 \cdot O) C_6 H_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ HO > C < \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array} > CO. \end{array}$ B. Aus Alloxan und Guajacol analog der vorhergehenden Verbindung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 107720; C. 1900 I, 1113; *Frdl.* 5, 863). — Krystalle mit 1 $H_2 O$ (aus Wasser). F: 150° (Zers.) (B. & S., D. R. P. 107720). — Beim Verseifen mit 10n-Alkalilauge auf dem Wasserbad entsteht 4-Oxy-3-methoxy-phenyltartronsäure (Bd. X, S. 579) (B. & S., D. R. P. 115817; C. 1901 I, 72; *Frdl.* 6, 165).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-14} O_6 N_2$.

5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[4-oxy-phenacyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[4-oxy-phenacyl]-barbitursäure, 5-[4-Oxy-phenacyl]-dialursäure $C_{11} H_{10} O_6 N_2 =$ $\begin{array}{c} HO \cdot C_6 H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ HO > C < \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array} > CO. \end{array}$

5-Oxy-5-[4-methoxy-phenacyl]-barbitursäure, 5-[4-Methoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{13} H_{12} O_6 N_2 =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot O \cdot C_6 H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ HO > C < \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array} > CO. \end{array}$ B. Aus 4-Methoxyacetophenon und Alloxan in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei -7° (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1290). — Blättchen. F: 227° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, sehr leicht löslich in Aceton. —

Beim Erwärmen mit 0,1n-Soda-Lösung entsteht 4-Methoxy-phenacyltartronsäure (Bd. X, S. 1039). — $NaC_{13}H_{11}O_6N_2$. Niederschlag.

5-Oxy-5-[4-äthoxy-phenacyl]-barbitursäure, 5-[4-Äthoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{14}H_{14}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO \end{smallmatrix} > CO \cdot NH > CO$. B. Aus Alloxan und 4-Äthoxy-acetophenon in wäbrig-alkoholischer Salzsäure (KÜHLING, B. 38, 3006). — Blättchen (aus wäbr. Aceton). F: 214° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad 5-[α -Brom-4-äthoxy-phenacyl]-dialursäure (s. u.).

5-Acetoxy-5-[4-methoxy-phenacyl]-barbitursäure, O-Acetyl-5-[4-methoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{18}H_{14}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \end{smallmatrix} > CO \cdot NH > CO$. B. Aus 5-[4-Methoxy-phenacyl]-dialursäure (S. 103) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1291). — Blättchen. F: 197° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser, leicht in Aceton und heißem Alkohol. — Wird von Soda-Lösung allmählich zersetzt.

5-Acetoxy-5-[4-äthoxy-phenacyl]-barbitursäure, O-Acetyl-5-[4-äthoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{18}H_{16}O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \end{smallmatrix} > CO \cdot NH > CO$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1293). — Blättchen. F: 207° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und heißem Alkohol.

5-Benzoyloxy-5-[4-methoxy-phenacyl]-barbitursäure, O-Benzoyl-5-[4-methoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{20}H_{16}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \end{smallmatrix} > CO \cdot NH > CO$. B. Beim Erwärmen von 5-[4-Methoxy-phenacyl]-dialursäure (S. 103) mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1291). — Blättchen (aus Alkohol). F: 240° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin, löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aceton; löslich in verd. Alkalicarbonat-Lösungen.

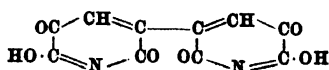
5-Benzoyloxy-5-[4-äthoxy-phenacyl]-barbitursäure, O-Benzoyl-5-[4-äthoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{24}H_{18}O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \end{smallmatrix} > CO \cdot NH > CO$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1293). — Blättchen (aus Alkohol). F: 224° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in Aceton.

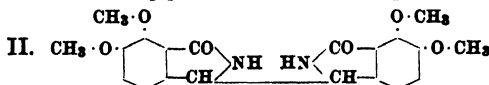
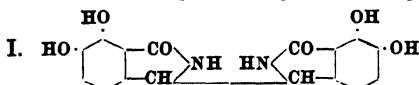
5-Oxy-5-[α -brom-4-äthoxy-phenacyl]-barbitursäure, 5-[α -Brom-4-äthoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{14}H_{13}O_6N_2Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO \end{smallmatrix} > CO \cdot NH > CO$. B. Beim Erwärmen von 5-[4-Äthoxy-phenacyl]-dialursäure (s. o.) mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1294). — Nadeln (aus wäbr. Aceton). Sintert bei 171° und zersetzt sich bei 201°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Benzol, schwer in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton und heißem Wasser. — $Ag_2C_{14}H_{13}O_6N_2Br$. Amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag.

5-Acetoxy-5-[α -brom-4-äthoxy-phenacyl]-barbitursäure, O-Acetyl-5-[α -brom-4-äthoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{18}H_{15}O_7N_2Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \end{smallmatrix} > CO \cdot NH > CO$. B. Beim Erwärmen von 5-[α -Brom-4-äthoxy-phenacyl]-dialursäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad (KÜHLING, SCHNEIDER, B. 42, 1295). — Blättchen (aus wäbr. Aceton). Sintert bei 165° und zersetzt sich bei 178–179°. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_6N_2$.

6.6'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetraoxo-2.5.2'.5'-tetrahydro-dipyridyl-(3.3') $C_{10}H_4O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung $C_{10}H_4O_6N_2$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXII, S. 256.

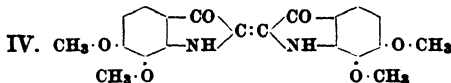
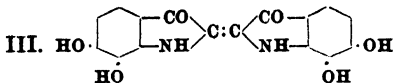


e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6N_2$.4.5.4'.5'-Tetraoxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyI-(1.1') $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel I.4.5.4'.5'-Tetramethoxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyI-(1.1') $C_{20}H_{14}O_6N_2$, Formel II.
B. Neben Bis-[dimethoxy-m-indolon] (s. u.) bei 2—3-tägigem Erhitzen von Opiansäure

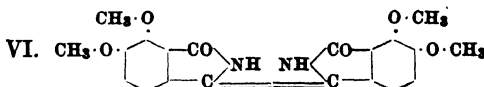
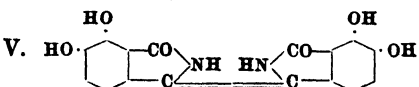
(Bd. X, S. 990) mit wäBr. Ammoniak im Rohr im Wasserbad (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, B. 26, 538). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 249° (Zers.). Unlöslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

7.7'-Dibrom-4.5.4'.5'-tetramethoxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyI-(1.1'), „Dihydro-bis-[brom-m-opindolon]“ $C_{20}H_{12}O_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 4-Brom-6.7-dimethoxy-phthalimidin (Bd. XXI, S. 605)

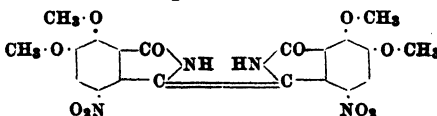
bei der Reduktion von Bis-[brom-m-opindolon] (S. 106) mit Zinn und rauchender Salzsäure in Gegenwart von Eisessig (BISTRZYCKI, FINK, B. 31, 932). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 325°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6N_2$.Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_6N_2$.1. Bis-[6.7-dioxy-indol-(2)]-indigo¹⁾, 6.7.6'.7'-Tetraoxy-indigo $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel III.Bis-[6.7-dimethoxy-indol-(2)]-indigo, 6.7.6'.7'-Tetramethoxy-indigo $C_{20}H_{14}O_6N_2$, Formel IV. B. Aus 2-Nitro-protocatechualdehyd-dimethyläther (Bd. VIII, S. 261) bei der

Einw. von wäBr. Aceton und Kalilauge (HAYDUCK, B. 36, 2932). — Blauviolette Nadeln (aus Eisessig). Im Vakuum sublimierbar. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: H.

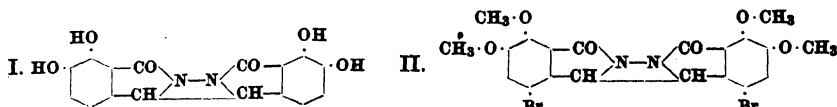
2. 4.5.4'.5'-Tetraoxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyIiden-(1.1') $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel V.4.5.4'.5'-Tetramethoxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyIiden-(1.1'), „Bis-[dimethoxy-m-indolon]“ $C_{20}H_{14}O_6N_2$, Formel VI, bzw. desmotrope Formen. B. Neben 4.5.4'.5'-Tetramethoxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyI-(1.1') (s. o.) bei 2—3-tägigem Erhitzen von Opiansäure (Bd. X, S. 990) mit wäBr. Ammoniak im Rohr im Wasserbad (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, B. 26, 536). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich nicht bis 340°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und Fluorescenz; nach Zugabe von wenig Salpetersäure oder Chromsäure wird die Lösung blau.

oxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyI-(1.1') (s. o.) bei 2—3-tägigem Erhitzen von Opiansäure (Bd. X, S. 990) mit wäBr. Ammoniak im Rohr im Wasserbad (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, B. 26, 536). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich nicht bis 340°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und Fluorescenz; nach Zugabe von wenig Salpetersäure oder Chromsäure wird die Lösung blau.

7.7'-Dinitro-4.5.4'.5'-tetramethoxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyIiden-(1.1') $C_{20}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, s. bei Nitroopiansäure, Bd. X, S. 997.¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773.

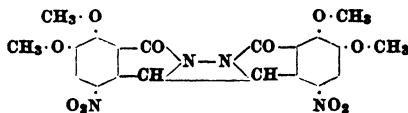
3. *Oxy-oxo-Verbindung* $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel I.

Verbindung $C_{30}H_{16}O_6N_2Br_2$, „Bis-[brom-m-opindolon“], Formel II. B. Beim Behandeln von Bromopiansäureamid (Bd. X, S. 995) mit Phosphoroxchlorid in gelinder

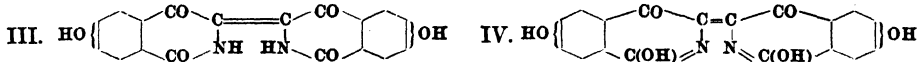


Wärme (BISTRZYCKI, FINK, B. 31, 930). — Bräunliches Pulver. Schmilzt noch nicht bei 325°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die bei Zusatz von wenig Salpetersäure in Gelb übergeht. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure in Gegenwart von Eisessig Dihydro-bis-[brom-m-opindolon] (S. 105) und 4-Brom-6.7-dimethoxy-phthalimidin (Bd. XXI, S. 605).

Verbindung $C_{30}H_{16}O_{10}N_4$, „Bis-[nitro-m-opindolon]“, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von Nitroopiansäureamid (Bd. X, S. 998) mit Phosphoroxchlorid (BISTRZYCKI, FINK, B. 31, 934). — Hellgelbe bis orangerote, amorphe Masse. Schmilzt noch nicht bei 325°. Sehr schwer löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die nach Zugabe von wenig Salpetersäure in Gelb übergeht. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-6.7-dimethoxy-phthalimidin (Bd. XXII, S. 540).

g) *Oxy-oxo-Verbindungen* $C_nH_{2n-26}O_6N_2$.

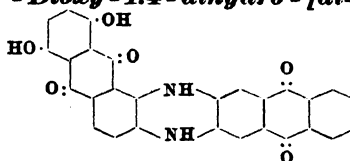
Bis-[(6 oder 7)-oxy-isocarbostyryl-(3)]-indigo¹⁾ bzw. Bis-[1.6 (oder 1.7)-dioxo-isochinolin-(3)]-indigo¹⁾ $C_{18}H_{10}O_6N_2$, Formel III bzw. IV, Dioxycarb-indigo. B. Aus 1.4.6(oder 1.4.7)-Trioxo-isochinolin (Bd. XXI, S. 203) beim Erwärmen der



alkal. Lösung an der Luft oder besser beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in heißer salzsaurer Lösung (KUSSEL, B. 37, 1976, 1977). — Rote Nadeln (aus Schwefelsäure). Färbt sich bei ca. 260° dunkler und schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Nitrobenzol. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit violetter Farbe.

h) *Oxy-oxo-Verbindungen* $C_nH_{2n-42}O_6N_2$.**Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{28}H_{14}O_6N_2$.

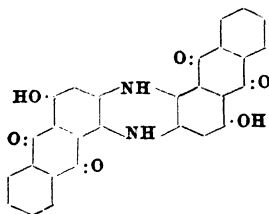
1. 5'.8' - Dioxo - 1'.4'.1''.4'' - tetraoxo - 9.10.1'.4'.1''.4'' - hexahydro - [dinaphtho - 2'.3':1.2; 2''.3'':6.7-phenazin]²⁾, 5'.8' - Dioxo - 1.4-dihydro - [di-anthrachinono-1'.2':2.3; 2''.3'':5.6-pyrazin]²⁾ $C_{28}H_{14}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Alizarinbordeaux (Bd. VIII, S. 549) oder von Leuko-alizarinbordeaux (Bd. VIII, S. 542) mit 2.3-Diamino-anthrachinon, kristallisierter Borsäure und Phenol auf 200° (BAYER & Co., D. R. P. 178130; *Frdl.* 8, 346; C. 1907 I, 775). — Löslich in Chinolin mit hellgrüner, in konz. Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe. Löst sich in alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung mit brauner Farbe und färbt Baumwolle aus der Küpe grün.



¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773.

²⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. 3,7-Dioxy-1'.4'.1''.4''-tetraoxo-9,10,1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]¹⁾, 4'.4''-Dioxy-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin]¹⁾, 3,7-Dioxy-1.2; 5.6-diphthalyl-9,10-dihydro-phenazin, 4.4'-Dioxy-indanthren $C_{28}H_{14}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 3-Brom-4-amino-1-oxo-anthrachinon mit wasserfreiem Natriumacetat, Kupferpulver und Nitrobenzol auf 210° oder mit Kupferpulver, Ätznatron und Naphthalin auf 210–220° (BAYER & Co., D. R. P. 193121; *Frdl.* 9, 783; *C.* 1908 I, 573). Kommt unter dem Namen Algolblau 3 G als Farbstoff in den Handel (*Schulz*, Tab. No. 844).



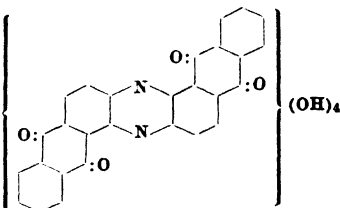
6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[2.3.4-trioxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[2.3.4-trioxy-phenyl]-barbitursäure, 5-[2.3.4-Trioxo-phenyl]-di-alursäure, „Alloxanpyrogallol“ $C_{10}H_6O_7N_2 = \begin{matrix} (HO)_3C_6H_2 \\ HO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Aus Pyrogallol und Alloxan in heißem Wasser (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 107720, 113722; *C.* 1900 I, 1113; II, 795; *Frdl.* 5, 863; 6, 163). — Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 230° (B. & S., D. R. P. 107720).

7. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

x.x.x.x-Tetraoxy-1'.4'.1''.4''-tetraoxo-1'.4'.1''.4''-tetrahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]¹⁾, x.x.x.x-Tetraoxy-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin]¹⁾ $C_{28}H_{12}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

x.x.x.x-Tetranitro-x.x.x.x-tetraoxy-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin], Tetranitro-tetraoxy-anthrachinonazin $C_{28}H_8O_{16}N_8 = N_2C_{28}H_8O_4(NO_2)_4(OH)_4$. B. Bei längerem Kochen von Indanthren (Bd. XXIV, S. 522) mit Salpeterschwefelsäure, neben anderen Produkten (SCHOLL, MANSFELD, *B.* 40, 328). — Gelbe Krystalle (aus Salpetersäure (D: 1,4)). — Gibt bei längerem Erhitzen mit Natriumhydro-sulfid auf 100° Tetraamino-tetraoxy-indanthren (Syst. No. 3775). Beim Kochen mit Natrium-acetat-Lösung erhält man ein zinnoberrotes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz, beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge ein schwarzes Tetranatriumsalz.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2N_2$.

1. Hydrazimethylen-carbonsäure-(3), Hydraziessigsäure $C_2H_4O_2N_2 =$
 $\begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{HN} \end{array}$. Ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten (vgl. Bd. XXIII, S. 1 Anm. 1; DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* 45, 1656; D., *J. pr.* [2] 96, 254; MÜLLER, *B.* 47, 3005; STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* 4, 228) als Glyoxylsäurehydrazon aufzufassen. — *B.* Durch Reduktion von Diazoessigester in Natronlauge mit Ferrosulfat oder Zinkstaub (JAY, CURTIUS, *B.* 27, 775). — Nur in Form der Salze erhalten (J., C.). — Wird durch Säuren in Glyoxylsäure und Hydrazin gespalten (J., C.). — $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2$. Sehr lichtempfindlich; unlöslich in Wasser (J., C.).

Hydrazimethylen-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(1), 1-Sulfo-hydrazimethylen-carbonsäure-(3), N-Sulfo-hydraziessigsäure $C_2H_4O_5N_2S =$
 $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{HN} \end{array}$. Ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten (vgl. die bei der vorangehenden Verbindung zitierte Literatur und ferner STAUDINGER, *Helv.* 5, 94) als Glyoxylsäurehydrazon-N-sulfonsäure, Glyoxylsäure-sulfohydrazon aufzufassen. — *B.* Der Äthylester entsteht aus Diazoessigester und Kaliumsulfid in wäßr. Lösung bei 20–30°; man erhält die Säure aus dem Äthylester durch Kochen mit Kalilauge (v. PECHMANN, *B.* 28, 1848, 1850; 29, 2162). — $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 90–100°. Säuren spalten Hydrazin ab.

N-Sulfo-hydraziessigsäureäthylester $C_4H_6O_5N_2S =$
 $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{HN} \end{array}$. Zur Formulierung als Glyoxylsäureäthylester-hydrazon-N-sulfonsäure, Glyoxylsäureäthylester-sulfohydrazon vgl. N-Sulfo-hydraziessigsäure, s. o. — *B.* s. bei der Säure. — Nur in Form des Kaliumsalzes erhalten (v. PECHMANN, *B.* 28, 1848). — Wird bei längerem Erwärmen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure in Glyoxylsäureäthylester und Hydrazinsulfat gespalten (v. P., *B.* 28, 1849). Mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung entsteht Glyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon, in alkal. Lösung N,N'-Diphenyl-formazyl-ameisensäureäthylester (Bd. XVI, S. 21) (v. P., *B.* 29, 2162, 2163). — $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$. Säulen (aus verd. Alkohol). F: 174° (Zers.) (v. P., *B.* 28, 1848). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. 3-Methyl-hydrazimethylen-carbonsäure-(3), α -Hydrazi-propionsäure $C_3H_6O_2N_2 =$
 $\begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{HN} \end{array}$. Zur Formulierung als Brenztraubensäurehydrazon vgl. die Bd. XXIII, S. 1 Anm. 1 zitierte Literatur. — *B.* Das Hydrazinsalz entsteht durch Erwärmen von Brenztraubensäure mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 555). — $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 + \text{N}_2\text{H}_4$. Krystalle. F: 115–117°. Mäßig löslich in Wasser.

Methylester $C_4H_8O_2N_2 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Zur Formulierung als Brenztraubensäuremethylester-hydrazon vgl. die Bd. XXIII, S. 1 Anm. 1 zitierte Literatur. — *B.* Aus Brenztraubensäuremethylester und Hydrazinhydrat in Methanol

(CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 557). — Nadeln (aus Äther). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Quecksilberoxyd in Benzol α -Diazo-propionsäure-methylester (S. 115).

Äthylester $C_5H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Formulierung als Brenztraubensäureäthylester-hydrazon vgl. die Bd. XXIII, S. 1 Anm. 1 zitierte Literatur. — *B.* Aus Brenztraubensäureäthylester und Hydrazinhydrat, neben dem Hydrazid (s. u.) (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 557). — Nadeln (aus Alkohol).

Hydrazid $C_5H_8ON_4 = (H_2N)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Zur Formulierung als Brenztraubensäurehydrazid-hydrazon vgl. die Bd. XXIII, S. 1 Anm. 1 zitierte Literatur. — *B.* Aus Brenztraubensäureäthylester und Hydrazinhydrat, neben dem Äthylester (s. o.) (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 557). — Blättchen (aus Alkohol).

2. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-2} O_2 N_2$.

1. Diazomethancarbonsäure, Diazoessigsäure $C_2H_2O_2N_2 = \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$.

Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25. — *B.* Aus Diazoessigsäure-methylester oder -äthylester durch Verseifen mit verd. Alkalien (CURTIUS, *B.* 18, 1283; *J. pr.* [2] 38, 409; TRAUBE, *B.* 29, 669; HANTZSCH, LEHMANN, *B.* 34, 2521; MÜLLER, *B.* 41, 3136). Durch Behandeln einer Lösung von isonitraminoessigsäurem Natrium (Bd. IV, S. 574) bei 0° mit Natriumamalgam (T., *B.* 29, 668). — Freie Diazoessigsäure ist nicht beständig; werden Lösungen der Salze mit sehr verd. Mineralsäuren, ganz schwachen organischen Säuren oder mit Kohlendioxyd behandelt, so erfolgt Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung und Entfärbung (C.; T.; H., L.; M.). Auch auf Zusatz von Bleiacetat zur wäßr. Lösung des Natriumsalzes wird Stickstoff entwickelt (T.). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes reduziert FEHLINGsche Lösung (T.). Einw. von Alkalien auf Diazoessigsäure s. S. 112 bei Diazoessigsäureäthylester. — $NaC_2HO_2N_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser), grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). Ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol, sehr leicht in Wasser mit alkal. Reaktion (T.). Detoniert beim Erhitzen. — $KC_2HO_2N_2$. Gelbe Nadeln (H., L.). Citronengelbe Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; explodiert beim Erhitzen mit starkem Knall (M.).

Bisdiazoessigsäure $C_4H_4O_4N_4 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} N-N \\ \diagup \diagdown \\ NH-NH \end{smallmatrix} C \cdot CO_2H$ bezw.

$HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} N-NH \\ \diagup \diagdown \\ NH-N \end{smallmatrix} C \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4173.

Pseudodiazoessigsäure $C_4H_4O_4N_4 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} N-NH \\ \diagup \diagdown \\ N=N \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4173.

Diazoessigsäure-methylester $C_3H_4O_2N_2 = (N_2)CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25. — *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Aminoessigsäuremethylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 401. 404). — Eigentümlich riechende gelbe Flüssigkeit. Kp_{711} : 129° (C.); Kp_{80} : 73° (C., LANG, *J. pr.* [2] 44, 564). D^{21} : 1,139 (C.). Etwas löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (C.). — Bei langsamem Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester auf 120—130° entsteht primär Fumarsäuredimethylester, der sich mit unverändertem Diazoessigsäuremethylester größtenteils zu Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester vereinigt; bei rascherem Erhitzen auf 150—160° findet man außer den genannten Produkten den durch Zersetzung des Pyrazolintricarbonsäureesters entstehenden trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (DARAFSKY, *B.* 43 [1910], 1116; vgl. CURTIUS, *B.* 18, 1302; C., JAY, *J. pr.* [2] 39, 56; BUCHNER, *B.* 21, 2638; B., WITTER, *A.* 273, 239; B., v. D. HEIDE, *B.* 34, 346). Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Ligroin Fumarsäuredimethylester und Maleinsäuredimethylester (LOOSE, *J. pr.* [2] 79, 508). Diazoessigsäuremethylester liefert bei der Einw. von wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur vorwiegend Diazoacetamid, beim Erwärmen auf dem Wasserbad 1.2(oder 1.4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (Bisdiazoacetamid, „Triazoacetamid“, Formel I oder II, Syst. No. 4173), bei —15° das Ammoniumsalz des 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamids (Ammoniumsalz des Pseudodiazoacetamids, Formel III, Syst. No.



4173); letztere Verbindung entsteht fast ausschließlich bei der Einw. von flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (C., *B.* 17, 968; 18, 1284, 1287; *J. pr.* [2] 38, 410, 411; C., LANG, *J. pr.* [2] 38, 543, 544; C., DARAFSKY, MÜLLER, *B.* 39, 3411; C., D., BOCKMÜHL, *B.* 41,

349; SILBERRAD, *Soc.* **81**, 600). Beim Erhitzen mit Benzol im Rohr auf 160° entsteht Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-methylester (Bd. IX, S. 508) (CURTIUS, Habilitationsschrift [München 1886], S. 81; vgl. BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 991). Diazoessigsäuremethylester liefert mit Phenylacetylen 5(bzw. 3)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5)-methylester (S. 135) (BU., LEHMANN, *B.* **35**, 36). Gibt mit Acrylsäuremethylester Δ^2 -Pyrazolindicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (S. 160) (BU., PAPENDIECK, *A.* **273**, 232), mit Zimtsäuremethylester 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolindicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (S. 171) (BU., DESSAUER, *B.* **26**, 259), mit Fumarsäuredimethylester oder Maleinsäuredimethylester Δ^2 -Pyrazolindicarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester (S. 181) (BU., *B.* **21**, 2639; BU., WITTER, *A.* **273**, 239, 245; vgl. v. AUWERS, KÖNIG, *A.* **496** [1932], 38, 46). Bei der Einw. von Brommaleinsäuredimethylester erhält man Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester (S. 183) und Bromessigsäuremethylester (BU., FRITSCH, *A.* **273**, 254). Liefert mit Acetylen-dicarbonsäuredimethylester Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester (BU., *B.* **22**, 842; BU., FRITSCH, *A.* **273**, 252; CURTIUS, *J. pr.* [2] **91** [1915], 67); analog entstehen bei der Einw. von Phenylpropionsäuremethylester und nachfolgender Verseifung des entstandenen Estergemisches mit Alkalilauge 5(bzw. 3)-Phenyl-pyrazolindicarbonsäure-(3.4 bzw. 4.5) und 4-Phenyl-pyrazolindicarbonsäure-(3.5) (S. 173) (BU., F., *B.* **26**, 257; BU., *B.* **27**, 869, 3247 Anm. 3; vgl. v. AU., UNGEMACH, *B.* **66** [1933], 1206). Beim Behandeln mit Anilin entsteht Anilinoessigsäuremethylester (CU., *J. pr.* [2] **38**, 437). — $Hg(C_3H_3O_2N_2)_2 = Hg[C(N_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. Konstitution: BUCHNER, *B.* **28**, 218. *B.* Aus Diazoessigsäuremethylester und gelbem Quecksilberoxyd unter Kühlung (B.). Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 123° (geringe Zersetzung). 1 g löst sich in ca. 200 cm³ siedendem Äther. Zerfällt bei der Einw. von Wasser unter Bildung von Glykolsäure, Oxalsäure, Methanol, Stickstoff und Quecksilber.

Diazoessigsäure-äthylester, Diazoessigester $C_4H_5O_2N_3 = (N_3)CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Bildung; Darstellung; physikalische Eigenschaften.

B. Durch Einw. von salpetriger Säure auf Aminoessigsäureäthylester (CURTIUS, *B.* **16**, 2230; 17, 953; *J. pr.* [2] **38**, 401; C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564), neben Äzimethylen-dicarbonsäureäthylester(?) (Bd. III, S. 602) (C., L.). Durch Einw. von salpetriger Säure auf Aminoacetiminoäthyläther (Bd. IV, S. 344) (C., *B.* **31**, 2492) oder auf Hydrazinoessigsäureäthylester (TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 164). — *Darst.* Man löst 47 g scharf getrocknetes Glykokoll-esterhydrochlorid in einem Scheidetrichter von $\frac{3}{4}$ l Inhalt in möglichst wenig Wasser, fügt die kalte gesättigte Lösung von 26 g technischem Natriumnitrit zu, versetzt tropfenweise unter Umschütteln mit 4n-Schwefelsäure und nimmt die jeweils auftretende Trübung von Diazoessigester durch Schütteln mit übergeschichtetem Äther auf. Nachdem 20 cm³ Schwefelsäure nicht zu langsam eingetropft sind, hebt man die äther. Lösung ab und fährt nach Erneuerung des Äthers mit dem Eintropfen der Schwefelsäure fort. Die Abtrennung und Erneuerung des Äthers wird 5—6mal wiederholt. Wenn keine Trübung mehr auftritt, sondern salpetrige Säure mit grüner Farbe in den Äther geht, schüttelt man die vereinigten Ätherauszüge mit wenig Soda-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung, dann 2mal mit wenig Wasser aus. Hierauf trocknet man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit wenig Calciumchlorid, destilliert den Äther zunächst bei höchstens 40° unter gewöhnlichem Druck, dann bei höchstens 25° im Vakuum ab, gibt zum Rückstand 20 cm³ Wasser und 2 g Bariumhydroxyd und destilliert den Diazoessigester unter 20—30 mm Druck bei 30—35° mit Wasserdampf über. Man nimmt das Destillat in Äther auf, äthert die wädr. Schicht nochmals aus, destilliert den Äther bei 40°, zuletzt im Vakuum, ab und reinigt durch Vakuumdestillation (FRAENKEL, *Ph. Ch.* **60**, 203; L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1936], S. 275; vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 401; JAY, C., *B.* **27**, 775). In einem Scheidetrichter von 10 l Inhalt löst man 5 g Natriumacetat in 2 l Wasser, setzt 1 kg fein gepulvertes Glykokoll-esterhydrochlorid und 750 g Natriumnitrit zu, schüttelt, bis die Mischung auf 0° abgekühlt ist, versetzt mit 5 cm³ 10%iger Schwefelsäure und $\frac{1}{4}$ l Äther und schüttelt wieder. Sobald die Reaktion nachläßt, wird die äther. Lösung abgehoben und neuer Äther zugesetzt; man fügt von Zeit zu Zeit geringe Mengen 10%iger Schwefelsäure zu, bis rote Dämpfe entwickelt werden, hebt die äther. Lösung ab, wäscht die vereinigten ätherischen Auszüge mit wenig verd. Soda-Lösung, bis die Waschlauge tiefgelbe Farbe und alkal. Reaktion annehmen, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert den Äther auf dem Wasserbad ab. Ausbeute 770 g, entsprechend 94,7% der Theorie (SILBERRAD, *Soc.* **81**, 600). — Citronengelbes, durchdringend riechendes Öl. Wird beim Erwärmen auf 100° tieforange, beim Abkühlen wieder gelb (C., *J. pr.* [2] **38**, 405). Erstarrt im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch zu einer blättrigen Krystallmasse; F: —22° (C., *J. pr.* [2] **38**, 407). Diazoessigester ist außerordent-

lich flüchtig. K_{p720} : 140—141°; K_{p85} : 85—86° (C., *J. pr.* [2] 38, 407; vgl. a. C., LANG, *J. pr.* [2] 44, 564); K_{p13} : 45° (GATTERMANN-WIELAND, l. c.). D^{25} : 1,083 (C., *J. pr.* [2] 38, 407); D^{17} : 1,0852 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214). n_D^{25} : 1,4545; n_D^{17} : 1,4588; n_D^{15} : 1,4702 (B.). Schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, mischbar mit Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther; mit Wasser-, Äther- und Benzoldämpfen flüchtig (C., *J. pr.* [2] 38, 405, 407).

Chemisches Verhalten.

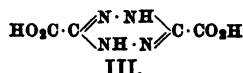
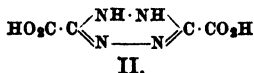
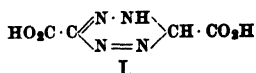
Wärme-Zersetzung, Oxydation, Reduktion.

Diazoessigsäureäthylester verhält sich beim Erhitzen analog wie Diazoessigsäuremethylester (S. 109) (DARAPSKY, *B.* 43 [1910], 1121; vgl. CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 56; BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* 34, 345; SILBERRAD, ROY, *Soc.* 89, 179); die beim Erhitzen auf 170—180° erhaltene, bei 200—220° (10 mm) siedende Fraktion liefert bei Behandlung mit konz. Ammoniak eine Verbindung $C_{10}H_{19}O_5N_{11}$ (?) [Nadeln aus Wasser; zersetzt sich von 235° an, ist bei 247° geschmolzen] (D., *B.* 43, 1123). Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester entsteht bei mehrjährigem Aufbewahren von Diazoessigester am Licht, beim Auftropfen von mit absol. Äther verd. Diazoessigester auf Kupferpulver in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei Wasserbadtemperatur (S., R., *Soc.* 89, 179) oder beim Erwärmen von in Ligroin gelöstem Diazoessigester bei Gegenwart von Platin, Quecksilber oder Aluminium (LOOSE, *J. pr.* [2] 79, 507). Läßt man dagegen in Ligroin gelösten Diazoessigester zu in siedendem Ligroin (K_p : 90—100°) verteiltem Kupferpulver zutropfen, so entsteht Fumarsäurediäthylester (L.). Diazoessigester reduziert Silberoxyd unter lebhafter Verpuffung, Silbernitrat-Lösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung nach schwachem Erwärmen, Permanganat in schwach alkalischer Lösung sofort (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 439). — In wäßrig-alkoholischer Lösung wird Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, Kupferchlorid zu Kupferchlorür reduziert (FRAENKEL, *Ph. Ch.* 60, 224). Bei der Reduktion von Diazoessigester mit Zinkstaub und Eisessig in Äther entstehen Aminoessigsäureäthylester und Ammoniak; das bei dieser Reaktion entstehende Zwischenprodukt gibt einerseits mit salpetriger Säure unter Gasentwicklung Diazoessigester zurück (Acetylhydrazinoessigsäureäthylester?) und spaltet andererseits mit verd. Säuren leicht Hydrazin ab (Hydrazinoessigsäureäthylester?) (CURTIUS, *B.* 17, 956; *J. pr.* [2] 38, 440; 39, 128; JAY, C., *B.* 27, 776; C., J., *J. pr.* [2] 39, 31; DARAPSKY, PRABHAKAR, *B.* 45 [1912], 1659, 2618, 2622). Endprodukt der Reduktion von Diazoessigester in alkal. Lösung mit Ferrosulfat, Zinkstaub, Aluminiumfeile oder Natriumamalgam ist Hydrazinoessigsäure; intermediär entsteht Hydrazinoessigsäure (S. 108) (C., J., *J. pr.* [2] 39, 32; J., C., *B.* 27, 775; D., P., *B.* 45 [1912], 1656, 1661, 2622).

Verhalten gegen Wasser, Säuren und Alkalien.

Diazoessigester geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter Stickstoff-Entwicklung quantitativ in Glykolsäureäthylester über, der weiter zu Glykolsäure und Alkohol verseift wird (CURTIUS, *B.* 16, 2230; *J. pr.* [2] 38, 423; vgl. a. C., SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 357). Über Geschwindigkeit der Zersetzung durch Wasser bei 25°, 35° und 45° vgl. FRAENKEL, *Ph. Ch.* 60, 232. Wasserstoffionen beschleunigen die Zersetzung durch Wasser ebenso wie die analog verlaufende Reaktion mit Alkohol (S. 112) katalytisch; die durch verd. Säuren beschleunigte Zersetzung des Diazoessigesters durch Wasser oder Alkohol verläuft als Reaktion erster Ordnung; bei konstanter Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der H^+ -Konzentration proportional; die Reaktion ist daher zur Bestimmung kleiner Wasserstoffionen-Konzentrationen anwendbar (BREDIG, FRAENKEL, *Z. El. Ch.* 11, 525; F., *Ph. Ch.* 60, 208, 228; vgl. MUMM, *Ph. Ch.* 62, 589). Temperaturkoeffizient der Zersetzung: F , *Ph. Ch.* 60, 230. Durch Zusatz eines Neutralsalzes der katalysierenden Säure wird (bei schwachen Säuren) die Reaktionsgeschwindigkeit stark vermindert (BRE., F., *Z. El. Ch.* 11, 527; F., *Ph. Ch.* 60, 216; SNETHLAGE, *Z. El. Ch.* 18 [1912], 539; *Ph. Ch.* 85 [1913], 213). In wäßr. Lösungen wirkt Alkohol, in absolut-alkoholischen Lösungen Wasser verzögernd (BRE., F., *B.* 39, 1756; F., *Ph. Ch.* 60, 224, 228; BRE., *Z. El. Ch.* 16, 535; MILLAR, *Ph. Ch.* 85, 129; BRAUNE, *Ph. Ch.* 85, 170). Einfluß von Wasser auf die Geschwindigkeit der Reaktion in Methanol und Isobutylalkohol: $MI.$, *Ph. Ch.* 85, 148, 152. Bei Gegenwart von Cl^- , NO_3^- oder SO_4^{--} verläuft die Zersetzung zu Glykolsäureester nicht vollständig; ein Teil des Diazoesters wird durch Nebenreaktionen, z. B. $N_2CH \cdot CO \cdot C_2H_5 + H^+ + Cl^- \rightarrow CH_2Cl \cdot CO \cdot C_2H_5 + N_2$ verbraucht; Kinetik dieser Reaktionen: F., *Ph. Ch.* 60, 218; BRE., RIPLEY, *B.* 40, 4015; LACHS, *Ph. Ch.* 73 [1910], 291; O. 1911 I, 1776; vgl. a. MUMM, *Ph. Ch.* 62, 589. Diazoessigester explodiert äußerst heftig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure (CURTIUS, *B.* 17, 955; *J. pr.* [2] 38, 407). Beim Einleiten von Fluorwasserstoff in mit wenig Äther verd. Diazoessigester entsteht ein bei 100—120° siedendes Produkt (Fluoroessigsäureäthylester?), beim Eintropfen von konzentrierter wäßriger Fluorwasserstoffsäure in eine Lösung von Diazoessigester in wenig Äther entsteht Diglykolsäurediäthylester, beim Eintropfen von Diazoessigester in verdünnte wäßrige

Fluorwasserstoffsäure Glykolsäureäthylester (CURTIUS, *B.* 17, 955; *J. pr.* [2] 38, 431, 432). Diazoessigester reagiert mit konz. Salzsäure heftig unter Bildung von Chloressigsäureäthylester und wenig Glykolsäureäthylester; Chloressigsäureäthylester entsteht quantitativ beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung von Diazoessigester, ebenso entsteht Bromessigsäureäthylester beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Diazoessigester in Chloroform (C., *B.* 17, 955; *J. pr.* [2] 38, 429). Zusammenfassende Abhandlung über die Einw. von Alkalien auf Diazoessigester: CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* 41, 3161. Diazoessigester wird durch verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur zu diazoessigsäurem Kalium verseift (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* 34, 2521; MÜLLER, *B.* 41, 3136; vgl. C., *B.* 18, 1283; *J. pr.* [2] 38, 409; TRAUBE, *B.* 29, 669). Beim Eintropfen von Diazoessigester in Kalilauge (1:1) bei -10° unter Rühren, beim Behandeln mit Kalilauge (1:1) in Gegenwart von Alkohol unter Eiskühlung und Rühren oder bei Einw. von Kalilauge (1:1) auf diazoessigsäures Kalium bei $30-40^\circ$ erhält man das Trikaliumsalz der 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonensäure-(3.6) (Pseudodiazoessigsäure) (Formel I, Syst. No. 4173) (M., *B.* 41, 3126, 3127, 3137; vgl. C., D., M., *B.* 39, 3424), die bei 1-stündiger Einw. von Kalilauge (1:1) bei 100° in 1.2 (oder 1.4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonensäure-(3.6) (Bisdiazoessigsäure, „Triazoessigsäure“) (Formel II oder III; Syst. No. 4173) übergeht (M., *B.* 41,



3131; vgl. C., LANG, *J. pr.* [2] 38, 531; HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* 33, 58; H., LE., *B.* 34, 2522); bei 48–60-stündiger Einw. von Kalilauge (1:1) bei Wasserbadtemperatur geht letztere Verbindung weiter in 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonensäure-(3.5) (Syst. No. 3917) und 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3939) über (C., D., M., *B.* 40, 828, 1194; vgl. C., LANG, *J. pr.* [2] 38, 553; H., SI., *B.* 33, 76, 79). Bei der Einw. von alkoholfreiem Natrium- bzw. Kaliumäthylat in absol. Äther auf Diazoessigester entsteht die Natrium- bzw. Kaliumverbindung des 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonensäure-(3.6)-diäthylesters (C., D., M., *B.* 41, 3146, 3153; vgl. C., *B.* 17, 956; *J. pr.* [2] 38, 409; H., LE., *B.* 34, 2512). Diazoessigester liefert bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak und flüssigem Ammoniak dieselben Reaktionsprodukte wie Diazoessigsäuremethylester (S. 109). Alkoh. Ammoniak wirkt auf Diazoessigester auch bei 100° nur sehr langsam ein (C., *B.* 18, 1284; *J. pr.* [2] 38, 410). Diazoessigester reagiert nicht mit Hydrazinhydrat; bei Einw. von wasserfreiem Hydrazin entsteht unter heftiger Ammoniak-Entwicklung Azidoessigsäurehydrazid (C., D., BOCKMÜHL, *B.* 41, 344, 351).

Einwirkung weiterer anorganischer Stoffe.

Diazoessigester gibt mit Jod in Äther Dijodessigsäure-äthylester (C., *J. pr.* [2] 38, 433). Durch Einw. von Kaliumsulfid-Lösung entsteht das Kaliumsalz des N-Sulfo-hydrazieessigsäure-äthylesters (S. 108) (v. PECHMANN, *B.* 28, 1848; 29, 2162). Einw. von Phosphorpentachlorid: C., *J. pr.* [2] 38, 438. Einw. von Kalium und Natrium: C., *B.* 17, 956; *J. pr.* [2] 38, 409. Diazoessigester löst gelbes Quecksilberoxyd unter Bildung der Verbindung $\text{Hg}(C_2H_3O_2N_2)_2$ (S. 113) (BUCHNER, *B.* 28, 216).

Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, Oxy- und Oxo-Verbindungen.

Diazoessigester liefert mit dl-Pinen in Gegenwart von Kupferpulver bei $160-165^\circ$ 1-Methyl-2.4-isopropyliden-bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 113); über das Verhalten eines d- und eines l-Pinens bei dieser Reaktion vgl. BUCHNER, REHORST, *B.* 40 [1913], 2681, 2683; vgl. a. LOOSE, *J. pr.* [2] 79, 506. Diazoessigester liefert beim Erhitzen mit Benzol im Rohr auf $130-135^\circ$ (BRABEN, BUCHNER, *B.* 34, 989; vgl. BU., CURTIUS, *B.* 18, 2379) oder beim Kochen mit Benzol in Gegenwart von Kupferpulver (L., *J. pr.* [2] 79, 509) Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester (Bd. IX, S. 508), neben dem Äthylester der Cycloheptatrien-carbonsäure vom Schmelzpunkt $55-56^\circ$ (Bd. IX, S. 430, 508), Fumarsäure-diäthylester und 1^a-Pyrazolin-tricarbonensäure-(3.4.5)-triäthylester (BR., BU.). Analog verlaufen die Reaktionen mit Toluol bei 118° (BU., FELDMANN, *B.* 36, 3513; vgl. BU., C.) und mit siedendem m-Xylol (BU., DELBRÜCK, A. 358, 22) und p-Xylol (BU., SCHULZE, A. 377 [1910], 259). Diazoessigester gibt beim Erhitzen mit Styrol im Rohr auf 100° 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (BU., GERONIMUS, *B.* 38, 3783). Rohrer Diazoessigester liefert beim Kochen mit absol. Alkohol Äthoxyessigsäureäthylester (CURTIUS, *B.* 16, 2230; *J. pr.* [2] 38, 424). Reiner Diazoessigester reagiert auch bei 100° nicht mit absol. Alkohol (C., SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 358). Beim Erhitzen mit Benzylalkohol entsteht Benzyloxyessigsäureäthylester (C., SCH., *J. pr.* [2] 51, 357). Reaktion mit Phenol: C., SCH.; C., *J. pr.* [2] 95 [1917], 171. Diazoessigester gibt mit Chloral γ - γ -Trichlor-propylenoxyd- α -carbonsäure-äthyl-

ester $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{O} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (in Bd. III, S. 664 noch als γ, γ, γ -Trichlor-acetessigsäure-äthylester beschrieben) (SCHLOTTERBECK, *B.* 40, 3001; 42, 2568; vgl. ARNDT, AMENDE, ENDER, *M.* 59 [1932], 207 Anm. 15). Liefert mit Benzaldehyd bei 160–170° zwei isomere Benzal- $[\beta$ -phenyl-glycerinsäure]-äthylester (Bd. XIX, S. 284; Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 748) (DIECKMANN, *B.* 43 [1910], 1028; vgl. BUCHNER, CURTIUS, *B.* 18, 2374). Die Bildung von Benzoylessigester beim Kochen von Diazoessigester mit Benzaldehyd und Toluol (B., C., *B.* 18, 2373) konnte DIECKMANN (*B.* 43, 1025 Anm. 3) nicht reproduzieren. Diazoessigester gibt beim Erwärmen mit Acetylaceton in verd. Natronlauge auf 80° 4-Methyl-5(bzw. 3)-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5)-äthylester (S. 221) (KLAGES, *J. pr.* [2] 65, 389).

Einwirkung von organischen Carbonsäuren, Aminen usw.

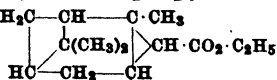
Diazoessigester gibt beim Erhitzen mit Eisessig Acetylglykolsäureäthylester; reagiert analog mit Benzoessäure, Hippursäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 426; C., SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 358). Diazoessigester verbindet sich mit Estern der Zimtsäure bei 110–130° zu Estern der 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 171, 172) (BUCHNER, *B.* 21, 2643; BU., DESSAUER, *B.* 26, 259; BU., v. D. HEIDE, *B.* 35, 33; vgl. v. AUWERS, CAUER, *A.* 470 [1929], 287; v. AU., KÖNIG, *A.* 496 [1932], 27; v. AU., UNGEMACH, *B.* 66 [1933], 1206), mit Tetralsäureäthylester bei 140° zu 4-Methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 165) (FEIST, *A.* 345, 114; vgl. v. AU., U.). Reaktion mit Benzamid: CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 438. Diazoessigester liefert mit Methylamin bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich das Methylaminsalz des 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamids und wenig 1.2(oder 1.4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamid; analog reagiert Äthylamin, während aus Diazoessigester und Heptylamin nach mehrwöchigem Aufbewahren 1.2(oder 1.4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-heptylamin entsteht; bei ca. 4-wöchiger Einw. liefern Dimethylamin und Diazoessigester 1.2(oder 1.4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-dimethylamid, Piperidin und Diazoessigester das entsprechende Piperidid; aus Diäthylamin und Diazoessigester bildet sich nach 2-monatigem Aufbewahren das Diäthylaminsalz der 1.2 (oder 1.4)-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* 41, 3162; MÜLLER, *B.* 42, 3270). Beim Erhitzen von Diazoessigester mit Anilin entsteht Anilino-essigsäureäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 436). Diazoessigester liefert beim Erwärmen mit Pyrrol in Gegenwart von Kupferpulver α -Pyrroleessigsäureäthylester (NENITZESCU, SOLOMONICA, *B.* 64 [1931], 1924), beim Erhitzen mit N-Methyl-pyrrol auf 120° N-Methyl- α -pyrroleessigsäureäthylester (PICCININI, *R. A. L.* [5] 8 I, 314). Einw. von Diazoessigester auf Phenylhydrazin: C., *J. pr.* [2] 38, 438.

Quecksilber-Verbindung des Diazoessigesters.

$\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2 = \text{Hg}(\text{C}(\text{N}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Konstitution: BUCHNER, *B.* 28, 218. — *B.* Aus Diazoessigester und gelbem Quecksilberoxyd unter Kühlung (B., *B.* 28, 216). — Gelbe Krystalle (aus Äther). Rhombisch (MUTTMANN). F: 104° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Verpufft bei kräftigem Schlag. Chemisches Verhalten: *B.*

Umwandlungsprodukt aus Diazoessigester.

Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$ [ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BUCHNER, REHORST, *B.* 46, 2681 als 1-Methyl-2.4-isopropyliden-bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7)-äthylester (s. nebenstehende Formel) (Ergw. Bd. IX, S. 53) erkannt worden]. — *B.* Beim Eintropfen von Diazoessigester in die 10-fache Menge siedendes dl-Pinen, am besten bei Gegenwart von Kupferpulver (LOOSE, *J. pr.* [2] 79, 506). — Flüssigkeit. Kp_{15} : 140–150° (L.); $\text{Kp}_{13.5}$: 135° (B., R.). Mischbar mit organischen Lösungsmitteln (L.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich rötlich wird (L.; B., R.). Reduziert sodaalkalische Permanganat-Lösung.



Diazoessigsäure-isoamylester $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{N}_2)\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$. Citronengelbe, fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{71} : 160° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 408); Kp_{13} : 86° (C., LANG, *J. pr.* [2] 44, 564). Unlöslich in Wasser (C.).

Diazoessigsäure-amid, Diazoacetamid $\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}_3 = (\text{N}_2)\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. *B.* Aus Diazoessigsäureäthylester oder besser Diazoessigsäuremethylester bei der Einw. von wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (CURTIUS, *B.* 17, 968; 18, 1284; *J. pr.* [2] 38, 411; C., DARAPSKY,

BOCKMÜHL, *B.* 41, 350). — Gelbe Tafeln (aus Wasser), gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 114° (Zers.) (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in konzentriertem wäßrigem Ammoniak (C.). Scheidet aus Mercuronitrat-Lösung Quecksilber, aus Kupferacetat-Lösung Kupferoxydul ab; FÄHLING'sche Lösung wird in der Kälte blutrot, beim Erwärmen grün gefärbt, aber nicht reduziert; Silbernitrat-Lösung wird in der Kälte zuerst blutrot gefärbt und dann unter Abscheidung von Silber reduziert (C., *B.* 18, 1287). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Glykolsäureamid bzw. glykolsaures Ammonium (C., *B.* 18, 1287). Wird durch Säuren unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt (C., *B.* 18, 1287). Zersetzt sich bei der Einw. von kalter verdünnter Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak und Stickstoff-Entwicklung (C., *B.* 18, 1287). Lagert sich bei der Einw. von Kalilauge oder beim Erwärmen mit Barytwasser in 1.2.3-Triazolon-(4 bzw. 5) (Syst. No. 3872) um (C., THOMPSON, *B.* 39, 4141). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat auf 60–70° unter lebhafter Ammoniak-Entwicklung Azidoessigsäurehydrazid (C., D., B., *B.* 41, 350). Gibt bei der Einw. von Jod in Alkohol Dijodacetamid (C., *J. pr.* [2] 38, 423, 435).

Diazoacetyl- aminoessigsäure-äthylester, Diazoacetyl-glycin-äthylester $C_6H_9O_4N_3 = (N_2)CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Glycylglycin-äthylesters bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* 39, 1374). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 107° (C., D.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Benzol und Wasser in der Wärme, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin (C., D.). — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge Hydrazin (C., D.). Liefert beim Erwärmen mit Wasser Oxyacetyl-glycin-äthylester, bei der Einw. von Jod in Äther Dijodacetyl-glycin-äthylester, beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther Chloracetyl-glycin-äthylester, bei der Einw. von Eisessig Acetoxyacetyl-glycin-äthylester; reagiert analog mit Benzoesäure und Hippursäure (C., D.). Beim Einleiten von Ammoniak in eine wäßr. Suspension von Diazoacetyl-glycin-äthylester entsteht bei 0° Diazoacetyl-glycin-amid, ohne Kühlung das Ammoniumsalz des 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amids (CURTIUS, THOMPSON, *B.* 39, 1383, 1385, 3401, 3782, 4140).

Diazoacetyl- aminoessigsäure - amid, Diazoacetyl - glycin - amid $C_6H_9O_4N_4 = (N_2)CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Suspension von Diazoacetyl-glycin-äthylester mit Ammoniak unter Eiskühlung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* 39, 1383, 3401). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: ca. 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Einw. von wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur das Ammoniumsalz des 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amids (C., TH., *B.* 39, 1385, 4140).

Diazoacetyl-glycylglycin-äthylester $C_8H_{11}O_4N_4 = (N_2)CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Diglycylglycin-äthylesters bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat unter Eiskühlung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* 39, 1379). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 159–160° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Verhält sich beim Behandeln mit Wasser, Ammoniak, Jod, Salzsäure, Eisessig, Benzoesäure und Hippursäure wie Diazoacetyl-glycin-äthylester (C., TH., *B.* 39, 1380, 4140).

Diazoacetyl-glycylglycin-amid $C_8H_{11}O_4N_5 = (N_2)CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die wäßr. Suspension von Diazoacetyl-glycylglycin-äthylester unter Kühlung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* 39, 1384). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175° (Zers.). — Reagiert mit wäßr. Ammoniak wie Diazoacetyl-glycin-amid.

Diazoacetyl-diglycylglycin-äthylester $C_{10}H_{13}O_5N_5 = (N_2)CH \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Triglycylglycin-äthylesters bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (CURTIUS, *B.* 37, 1296). — Hellgelbe Tafeln. F: 159° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Äther und Alkohol.

Diazoacetyl-diglycylglycin - amid $C_8H_{11}O_4N_6 = (N_2)CH \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoacetyl-diglycylglycin-äthylester bei der Einw. von 35%igem wäßrigem Ammoniak bei 0° (CURTIUS, *B.* 37, 1296). — Gelbe Tafelchen. F: ca. 240° (Zers.). Schwer löslich.

Diazoessigsäure-nitril, Diazoacetonnitril $C_2HN_3 = (N_2)CH \cdot CN$. *B.* In geringer Menge aus salzsaurem Aminacetonnitril und Natriumnitrit in wäßr. Lösung in der Kälte (CURTIUS, *B.* 27, 61; 31, 2491). — Orangegelbe Flüssigkeit. Riecht, frisch bereitet, ähnlich wie Acetonitril; die Dämpfe reizen die Schleimhäute. Erstarrt nicht bei –18°. Kp_{14-15} : 46,5°. Löslich in Wasser. Flüchtig mit Ätherdampf. — Bräunt sich an der Luft und verharzt schließlich unter schwacher Entwicklung von Blausäure. Gut haltbar in Äther. Lösung. Brennt mit leuchtender Flamme. Wird durch Säuren unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Explodiert heftig in Berührung mit Kupferoxyd. Bildet ein explosives Quecksilbersalz.

2. Methyl-diazomethan-carbonsäure, α -Diazo-propionsäure $C_3H_4O_2N_2 = \begin{smallmatrix} N \\ \parallel \\ N \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. die Fußnote bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Methylester $C_4H_6O_2N_2 = (N_2)C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α -Hydrazo-propionsäuremethylester bei der Einw. von Quecksilberoxyd in Benzol (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 559). Aus salzsaurem dl-Alanin-methylester beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung (C., L.; C., MÜLLER, *B.* 37, 1270). — Angenehm riechende, gelbe Flüssigkeit. Kp_{11} : 43—45°; D_4^{20} : 1,101; n_D^{20} : 1,4487 (C., M.). Flüchtig mit Wasserdampf (C., M.). — Wird durch verd. Säuren leicht zersetzt.

Äthylester $C_5H_8O_2N_2 = (N_2)C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem dl-Alanin-äthylester beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 488; C., MÜLLER, *B.* 37, 1269). — Goldgelbe Flüssigkeit. Kp_{41} : 65—68°; D_4^{20} : 1,086; n_D^{20} : 1,4472 (C., M.). Erstarrt krystallinisch in einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther (C., M.). Flüchtig mit Wasserdampf (C., M.). — Bei der fraktionierten Destillation des rohen Diazopropionsäureäthylesters unter vermindertem Druck bilden sich α -Oxy-propionsäureäthylester, α -Chlor-propionsäureäthylester und Dimethylmaleinsäurediäthylester (C., M.). Wird durch Säuren leicht zersetzt (C., M.).

3. Äthyl-diazomethan-carbonsäure, α -Diazo-buttersäure $C_4H_6O_2N_2 = \begin{smallmatrix} N \\ \parallel \\ N \end{smallmatrix} > C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Methylester $C_5H_8O_2N_2 = (N_2)C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem α -Amino-buttersäuremethylester durch Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung (CURTIUS, MÜLLER, *B.* 37, 1275). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Hellorange gelbe Flüssigkeit. Kp_{12} : 54—56°. D_4^{20} : 1,043. n_D^{20} : 1,4465. Flüchtig mit Wasserdampf.

Äthylester $C_6H_{10}O_2N_2 = (N_2)C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem α -Amino-buttersäureäthylester beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung (CURTIUS, MÜLLER, *B.* 37, 1274). — Goldgelbe Flüssigkeit. Kp_{11} : 63—65°. D_4^{20} : 1,028. n_D^{20} : 1,4460.

4. Isobutyl-diazomethan-carbonsäure, α -Diazo-isocaproonsäure $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} N \\ \parallel \\ N \end{smallmatrix} > C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Äthylester $C_8H_{14}O_2N_2 = (N_2)C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem dl-Leucin-äthylester durch Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung (CURTIUS, MÜLLER, *B.* 37, 1275). — Goldgelbes Öl. Krystallisiert in flüssiger Luft. Kp_{12} : 70—73°. D_4^{20} : 0,9605. n_D^{20} : 1,4329.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_4H_4O_2N_2$.

1. **Pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)** $C_4H_4O_2N_2 = \begin{smallmatrix} HC & - & C \cdot CO_2H \\ \parallel & & \parallel \\ HC & \cdot & NH \cdot N \end{smallmatrix}$ bezw.

$HC \equiv C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3(bzw. 5)-Methyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat. $HC \cdot N \cdot NH$. Lösung (KNORR, D. R. P. 74619; *Frdl.* 3, 938; A. 279, 231; vgl. a. v. ROTHENBURG, *B.* 27, 956; *J. pr.* [2] 52, 46). Aus dem bei der Einw. von Diazomethan auf Acrylsäuremethylester in Äther entstehenden Δ^3 -Pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester bei der Oxydation mit Brom und Kochen mit konz. Salzsäure (v. FREHMANN, BURKARD, *B.* 33, 3595; vgl. v. AUWERS, CAUER, A. 470 [1929], 287, 297; v. AU., KÖNIG, A. 496 [1932], 27, 267). Neben Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) bei der Oxydation von Δ^3 -Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) mit Braunstein und Schwefelsäure (BUCHNER, PAPENDIECK, A. 273, 237). Beim Behandeln von 3(bzw. 5)-[α -Amino-phenyl]-pyrazol mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (BUCH., HACHUMIAN, *B.* 35, 41). — Prismen (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 211—213° (v. PE., BUR.), 210° bis 212° (BUCH., HA.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin (KN., D. R. P. 74619). Schwer löslich

in konz. Salzsäure (v. R., *J. pr.* [2] 52, 46). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und Pyrazol (KN.; v. R.; BUCH., HA.). — $HO \cdot CuC_4H_3O_2N_2$. Blaue Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (BUCH., HA.). — $AgC_4H_3O_2N_2$ (v. R.).

Äthylester $C_6H_5O_2N_2 = N_2C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 160° (KNORR, *B.* 37, 3522).

Hydrazid $C_4H_6ON_4 = N_2C_2H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. F: 175° (KNORR, *B.* 37, 3522).

Azid $C_4H_2ON_5 = N_2C_2H_5 \cdot CO \cdot N_3$. Zersetzt sich bei ca. 143° (KNORR, *B.* 37, 3522). — Liefert beim Kochen mit Alkohol Pyrazolon-(3)-[carbäthoxy-imid] (Bd. XXIV, S. 14).

1-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) $C_5H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} HC=C \cdot CO_2H \\ | \\ HC:N \cdot \overset{|}{N} \cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. ROJAHN, *B.* 59 [1926], 609. — *B.* Beim Behandeln von 1.5-Dimethyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat bei 80° (JOWETT, POTTER, *Soc.* 83, 469). — Blättchen. F: 222° (J., P.; R.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (J., P.).

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CO_2H \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{|}{N} \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (BALBIANO, SEVERINI, *G.* 23 I, 355; CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 277; vgl. a. ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] 7 I, 270, 271). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.5) auf den Schmelzpunkt (C., R., *A.* 278, 294). — Nadeln (aus Wasser). F: 143° (A.; B., S.), 146° (C., R.). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther (C., R.). — $AgC_{10}H_7O_2N_2$ (C., R.).

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) $C_{10}H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} HC=C \cdot CO_2H \\ | \\ HC:N \cdot \overset{|}{N} \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol mit Permanganat in alkal. Lösung (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 292; STOERMER, MARTINSEN, *A.* 352, 335). — Nadeln (aus Wasser). F: 183° (C., R.; St., M.). Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (C., R.). — $AgC_{10}H_7O_2N_2$. Löslich in heißem Wasser (C., R.).

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{|}{N} \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 278). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} HC=C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ HC:N \cdot \overset{|}{N} \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 293). — Nadeln. F: 67°.

2. Pyrazol-carbonsäure-(4) $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{-----} CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-pyrazol durch Nitrierung, Reduktion des Nitrierungsgemisches und nachfolgende Oxydation mit Permanganat (BEHAGHEL, BUCHNER, *B.* 35, 34; vgl. Bu., *B.* 27, 3249). Neben Pyrazol bei schnellem Erhitzen von Pyrazol-tricarbonensäure-(3.4.5) (Bu., FRITSCH, *A.* 273, 253; vgl. KNORR, *A.* 279, 232; *B.* 28, 693). — Prismen (aus Wasser). F: 275° (Zers.) (Bu., F.). — Liefert beim Überhitzen Pyrazol (Be., Bu.).

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{10}H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{-----} CH \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{|}{N} \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4-methyl-pyrazol mit alkal. Permanganat-Lösung auf 90–95° (BALBIANO, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 2 I, 118; *G.* 23 I, 490). Bei raschem Destillieren von 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(4.5) (CLAISEN, *A.* 305, 319) oder von 1-Phenyl-pyrazol-tricarbonensäure-(3.4.5) (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 179, 180). Bei der Oxydation von [1-Phenyl-pyrazolyl-(4)]-glyoxylsäure mit alkal. Permanganat-Lösung (SEVERINI, *R. A. L.* [4] 7 II, 380). Bei kurzem Kochen des Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WISLIGENUS, BINDEMANN, *A.* 316, 36). — Nadeln (aus Wasser). F: 218–219° (S.), 219–220° (K., L.; BA., M.; W., Br.), 221–222° (C.). Sublimiert in Nadeln (K., L.; S.; vgl. W., Br.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Wasser (K., L.; vgl. S.; W., Br.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen unter Rückfluß in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-pyrazol (K., L.). — $AgC_{10}H_7O_2N_2$. Amorph. Bräunt sich beim Erhitzen (K., L.; S.; BA., M.).

1 - Phenyl - pyrazol - carbonsäure - (4) - methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{N}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{\underset{||}{N}} \cdot CH$. *B.* Aus Formylessigsäuremethylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 343) bei wiederholter Destillation im Vakuum (WISLICHENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 25, 41; vgl. W., BREIT, *A.* **356**, 35; W., BYWATERS, *A.* **356**, 46). — Nadeln (aus Methanol). F: 128—129° (W., B.).

1 - Phenyl - pyrazol - carbonsäure - (4) - äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{N}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{\underset{||}{N}} \cdot CH$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (WISLICHENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 36). — *B.* Aus Formylessigsäureäthylester-phenylhydrazon bei wiederholter Destillation im Vakuum (W., B., *A.* **316**, 25, 35; vgl. W., BREIT, *A.* **356**, 35; W., BYWATERS, *A.* **356**, 46). Beim Erhitzen der aus α -Formyl-glutaconsäure-diäthylester und Phenylhydrazin in Äther entstehenden Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_2$ (Bd. XV, S. 116) im Kohlendioxyd-Strom auf 80—100° (W., B., *A.* **356**, 35, 42). — Prismen (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 96—97° (W., B.; W., B.).

1 - [4 - Brom - phenyl] - pyrazol - carbonsäure - (4) - äthylester $C_{13}H_{11}O_2N_2Br =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{N}} \cdot N(C_6H_4Br) \cdot \overset{||}{\underset{||}{N}} \cdot CH$. *B.* Bei der Vakuumdestillation von Formylessigsäureäthylester-[4-brom-phenylhydrazon] (WISLICHENUS, BYWATERS, *A.* **356**, 49). Beim Erhitzen der aus α -Formyl-glutaconsäure-diäthylester und 4-Brom-phenylhydrazin in Äther entstehenden (nicht näher beschriebenen) Additionsverbindung im Kohlendioxyd-Strom auf ca. 140° (W., BREIT, *A.* **356**, 43, 44). — Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 133—134° (W., B.).

3. Imidazol - carbonsäure - (4 bzw. 5) $C_4H_4O_2N_2 =$ $\begin{matrix} HO_2C \cdot C - N \\ | \quad | \\ HC - NH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH$ bzw.
 $HO_2C \cdot C \cdot NH \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} CH$. *B.* Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf [Imidazyl-(4 bzw. 5)]-glyoxylsäure in essigsaurer Lösung (KNOOP, *B. Ph. P.* **10**, 113, 117). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von α -Oxy- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure mit Salpetersäure (K.). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Aceton). Zersetzt sich bei 286°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Erhitzen über 286° in Kohlendioxyd und Imidazol. — Phosphorwolframat. Rhomben (aus Wasser).

1 - [4 - Sulfo - benzoldiazo] - imidazol - carbonsäure - (4 oder 5) $C_{10}H_6O_5N_4S =$
 $HO_2C \cdot C \cdot \overset{||}{\underset{||}{N}} \cdot N(N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH$ oder $HO_2C \cdot C \cdot N(N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH$. Vgl. hierzu Imidazol-dicarbonsäure-(4,5), S. 163.

2. Carbonsäuren $C_5H_6O_2N_2$.

1. 4 - Methyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bzw. 5) $C_5H_6O_2N_2 =$
 $CH_3 \cdot C \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot C = \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen ihrer Alkylester mit konz. Salzsäure (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3593). — Prismen (aus Wasser). F: 218° bis 220°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in verd. Mineralsäuren und Soda-Lösung. Wird aus alk. Lösung durch Essigsäure nicht gefällt. — Liefert beim Destillieren mit Natronkalk 4-Methyl-pyrazol.

Methylester $C_6H_8O_2N_2 = N_2C_2H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Crotonsäuremethylester oder Isocrotonsäuremethylester in Äther und Oxydation des entstandenen 4-Methyl-4¹-pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylesters mit Brom (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3591, 3592; vgl. v. AUWERS, CAUER, *A.* **470** [1929], 287, 300; v. AU., KÖNIG, *A.* **496** [1932], 27, 33). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170—171° (v. P., B.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme; löslich in verd. Alkalilauge und in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure (v. P., B.).

Äthylester $C_7H_{10}O_2N_2 = N_2C_2H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3593). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156° bis 158°. Leicht löslich in Alkohol.

2. **3(bew. 5) - Methyl - pyrazol - carbonsäure - (4)** $C_6H_6O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $HO_2C \cdot C \text{=C} \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln des aus Citraconsäure-
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \\ \text{||} \quad \text{||} \end{array}$ dimethylester und Diazomethan in Äther entstehenden Reaktionsgemisches mit Brom und
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \\ \text{||} \quad \text{||} \end{array}$ Verseifen mit siedender konzentrierter Salzsäure (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3598;
 vgl. v. AUWERS, CAUER, *A.* **470** [1929], 292, 306; v. AU., KÖNIG, *A.* **496** [1932], 36, 37, 276).
 Entsteht auch durch analoge Behandlung des aus Mesaconsäure-dimethylester und Diazo-
 methan in Äther sich bildenden Reaktionsgemisches (v. P., B.; vgl. v. AU., K.). — Prismen
 (aus verd. Alkohol). F: 228° (Zers.) (v. P., B.). — Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd
 und 3(bew. 5)-Methyl-pyrazol (v. P., B.).

1. **Phenyl - 3 - methyl - pyrazol - carbonsäure - (4)** $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ B. Man kondensiert das aus Methyläthylketon und Äthylformiat
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N} (C_6H_5) \cdot \text{N} \\ \text{||} \quad \text{||} \end{array}$ durch Einw. von Natriumäthylat erhaltene Oxymethylen-butanon (Ergw. Bd. I, S. 404)
 mit Phenylhydrazin und oxydiert das entstandene Gemisch von 1-Phenyl-3,4-dimethyl-
 pyrazol und 1-Phenyl-4,5-dimethyl-pyrazol mit alkal. Permanganat-Lösung in der Wärme;
 als Nebenprodukt bildet sich 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (BALBIANO, SEVERINI,
G. **23 I**, 313, 315; BA., *G.* **28 I**, 387, 389). Neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol beim Erhitzen
 von 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3) im Vakuum auf 140° (WISLICIENUS,
 BREIT, *A.* **356**, 40) oder bei der Destillation von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbon-säure-(4.5)
 (BÜLOW, *B.* **33**, 3269). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 192,5—193° (Bü.),
 194—195° (BA.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol (BA., S., *G.* **23 I**,
 316). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240° (W., BR.), 230—250° (BA., S., *G.* **23 I**, 354)
 in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol. Bleibt beim Behandeln mit Permanganat
 größtenteils unverändert (BA.). — $Ca(C_{11}H_9O_2N_2)_2 + 1,5H_2O$. Blättchen. Verliert das Krystall-
 wasser bei 180° (BA., S., *G.* **23 I**, 316).

1. **Phenyl - 5 - methyl - pyrazol - carbonsäure-(4)** $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$ $HO_2C \cdot C \text{=C} \cdot CH_3$
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{||} \quad \text{||} \end{array}$
 B. s. im vorhergehenden Artikel. Entsteht auch beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-methyl-
 4-[α -oxo- β -oximino-äthyl]-pyrazol mit 2 Mol 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad (CLAISEN,
A. **295**, 310, 323). Neben 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol bei der Destillation von 1-Phenyl-
 5-methyl-pyrazol-dicarbon-säure-(3.4) (STOLZ, *B.* **33**, 264; BÜLOW, *B.* **33**, 3266, 3269). Beim
 Kochen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (CL., *A.* **295**, 313). — Prismen und Blättchen
 (aus Wasser), Blättchen (aus Benzol). F: 166—168° (BALBIANO, *G.* **28 I**, 388), 167° (DAINS,
 BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1156), 167—168° (CL., *A.* **295**, 305, 313). Leicht löslich in kaltem
 Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in heißem,
 sehr schwer in kaltem Wasser (CL., *A.* **295**, 313, 314). — Zerfällt bei der Destillation in Kohlen-
 dioxyd und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol (CL., *A.* **278**, 270; **295**, 304, 315). Liefert beim
 Kochen mit überschüssigem Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 1-Phenyl-pyrazol-dicarbon-
 säure-(4.5) (CL., *A.* **295**, 304, 315; vgl. a. BA.). — $AgC_{11}H_9O_2N_2$. Fast unlöslich in kaltem
 Wasser (CL., *A.* **295**, 314). — $Ca(C_{11}H_9O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (CL., *A.* **278**, 271; **295**,
 314; BA.). Ziemlich schwer löslich in warmem Wasser (CL., *A.* **295**, 314).

1. **Phenyl - 3 - methyl - pyrazol - carbonsäure - (4) - methylester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 =$
 $CH_3 \cdot O_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ Nadeln. F: 70—71° (BALBIANO, *G.* **28 I**, 389).
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N} (C_6H_5) \cdot \text{N} \\ \text{||} \quad \text{||} \end{array}$

1. **Phenyl - 5 - methyl - pyrazol - carbonsäure - (4) - methylester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 =$
 $CH_3 \cdot O_2C \cdot C \text{=C} \cdot CH_3$ B. Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 1-Phenyl-
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{||} \quad \text{||} \end{array}$ 5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) mit Chlorwasserstoff (CLAISEN, *A.* **295**, 314). — Nadeln
 (aus Ligroin oder Methanol). F: 71° (CL., *A.* **278**, 271; **295**, 314).

1. **Phenyl - 5 - methyl - pyrazol - carbonsäure - (4) - äthylester** $C_{13}H_{14}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{=C} \cdot CH_3$ B. Aus α -[Phenylhydrazino-methylen]-acetessigsäure-äthylester
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{||} \quad \text{||} \end{array}$ (Bd. XV, S. 365) beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder beim Schütteln mit
 Salzsäure (D: 1,10) (CLAISEN, *A.* **295**, 303, 312; vgl. a. Höchster Farbw., D.R.P. 79086;
Frdl. **4**, 1191). Beim Kochen von α -[β -Naphthylaminomethylen]-acetessigsäure-äthylester
 (Bd. XII, S. 1303) mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol (DAINS, BROWN, *Am. Soc.*
31, 1156). — Tafeln (aus Ligroin). F: 55—56° (CL.; D., B.).

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid $C_{17}H_{15}ON_3 =$
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α -Anilinomethylen-acetessigsäure-anilid
 $HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 525) oder von α -p-Toluidinomethylen-acetessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 971)
 mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1156). —
 Krystalle (aus Alkohol und Benzol). F: 182°.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid $C_{18}H_{17}ON_3 =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OC \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Aus α -p-Toluidinomethylen-acetessigsäure-p-toluidid
 $HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$ und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1156). —
 Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)- α -naphthylamid $C_{21}H_{17}ON_3 =$
 $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OC \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Aus α -[α -Naphthylaminomethylen]-acetessigsäure- α -naph-
 $HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$ thylamid und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1157).
 — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)- β -naphthylamid $C_{21}H_{17}ON_3 =$
 $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OC \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Aus α -[β -Naphthylaminomethylen]-acetessigsäure- β -naph-
 $HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$ thylamid und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1157). —
 Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{13}O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Neben 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol bei der Destillation von
 $HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3,4) (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3365). —
 Krystallinisch. F: 199—200°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in siedendem Äther,
 Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Leicht löslich in sehr verd. Alkalicarbonat-Lösung;
 aus dieser Lösung durch Essigsäure fällbar.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_9O_2N_2Cl =$
 $HO_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-chlor-3,4-dimethyl-pyrazol
 $ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ oder von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol mit Chromschwefelsäure (MICHAELIS, VOSS,
 GREISS, *B.* **34**, 1303, 1307). — Blättchen (aus Eisessig). F: 228—229°. Unlöslich in Wasser,
 schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. — Zerfällt beim Erhitzen im Rohr
 auf 230—240° in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-chlorid $C_{11}H_9ON_2Cl_2 =$
 $ClOC \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) durch
 $ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ Einw. von Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1304). — Krystalle (aus
 Benzol). F: 85°.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-amid $C_{11}H_{10}ON_2Cl =$
 $H_2N \cdot OC \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-
 $ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ carbonsäure-(4)-chlorid mit Ammoniumcarbonat und Wasser (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.*
34, 1304). — Krystalle (aus Benzol). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

3. 5(bzw. 3) - Methyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bzw. 5) $C_5H_5O_2N_2 =$
 $HC \cdot C \cdot CO_2H$ bzw. $HC \equiv C \cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetonoxalsäure und Hydrazin-
 $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$ sulfat in alkal. Lösung unter Kühlung (KNORR, *A.* **279**, 217; D.R.P. 74619; *Frdl.* **3**, 938).
 Beim Behandeln von 3,5-Dimethyl-pyrazol mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat
 in alkal. Lösung (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 1097; *J. pr.* [2] **52**, 50; vgl. a. MARCHETTI, *R. A. L.*
[5] 1 I, 357, 359; *G.* **22** II, 360, 363). — Prismen (aus Wasser). F: 236° (Zers.) (K., *A.* **279**,
 219; D.R.P. 74619), 236—238° (Zers.) (v. R., *B.* **27**, 1097; *J. pr.* [2] **52**, 50). Schwer löslich
 in kaltem Wasser, Alkohol, Äther (M.; K., *A.* **279**, 219; D.R.P. 74619) und Eisessig (K.,
A. **279**, 219), leichter in heißem Wasser (M.), leicht in heißem Alkohol (K., *A.* **279**, 219). Leicht
 löslich in verd. Mineralsäuren und Ammoniak (K., *A.* **279**, 219). — Liefert bei der Destillation

3(bzw. 5)-Methyl-pyrazol (M.; K., A. 279, 219; D.R.P. 74619). Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung bildet sich Pyrazol-dicarbonssäure-(3.5) (K., A. 279, 218 Anm. 42; D.R.P. 74619; v. R., J. pr. [2] 52, 47). Gibt beim Nitrieren 4-Nitro-5(bzw. 3)-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5) (F: 194°), die beim Destillieren in 4-Nitro-3(bzw. 5)-methyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 64) übergeht (K., A. 279, 228 Anm. 50). — $AgC_5H_5O_2N_2$ (v. R., B. 27, 1097; J. pr. [2] 52, 50). — $Ca(C_5H_5O_2N_2)_2 + 3H_2O$. Prismen. Ist bei 120° wasserfrei (M.). — $Sr(C_5H_5O_2N_2)_2 + 1\frac{1}{2}(?)H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Triklin (EPPLER, Z. Kr. 30, 142; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 568, 575). D^{19} : 1,755 (E.). — $Ba(C_5H_5O_2N_2)_2 + 1\frac{1}{2}(?)H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (E.; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 568, 575). D^{25} : 1,899 (E.).

Äthylester $C_7H_{10}O_2N_2 = N_2C_3H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Natrium-acetonoxalester mit Hydrazinsulfat und Natronlauge (KNORR, A. 279, 219; D.R.P. 74619; *Frdl.* 3, 938). — Tafeln (aus Ligroin). F: 82—83° (K., A. 279, 219). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (K., A. 279, 220).

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$
 $HC \text{---} \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot CO_2H$

. B. Aus Acetonoxalsäure und der berechneten Menge salzsaurem $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (CLAISEN, A. 278, 269; CL., ROOSEN, B. 24, 1890; A. 278, 279). Beim Kochen von 1 Mol Acetonoxalester mit 1 Mol Phenylhydrazin in Eisessig-Lösung und Verseifen des Esters mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in der Wärme (CL., R., A. 278, 278). Neben β -Oxo- α -phenylhydrazono-buttersäure durch Einw. von Benzoldiazonium-chlorid auf die Natriumverbindung des α , β -Diacetyl-propionsäure-äthylesters in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad (BISCHLER, OSER, B. 26, 1886). Beim Erwärmen von 5-Oxo-4-phenylhydrazono-2-methyl-furandihydrid (Bd. XVII, S. 439) in verd. Alkohol mit Kaliumcarbonat (WOLFF, A. 317, 18). Aus dem mit 5-Oxo-4-phenylhydrazono-2-methyl-furandihydrid isomeren Phenylhydrazon (F: 177°) (Bd. XVII, S. 440) beim Kochen mit Soda-Lösung (W.). Aus β -Brom- α -oxo- γ -valerolacton- γ -carbonsäure bei Behandlung mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (W.). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-pyrazol in sehr verdünnter alkalischer Lösung in der Kälte (CASTELLANA, R. A. L. [5] 16 I, 773). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 106° (B., O.; CL., R.; CA.), wasserfrei bei 134° (W.), 134—136° (B., O.), 136° (CL., R.; CA.). Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (CL., R.; vgl. a. B., O.; W.). — Liefert bei der Destillation 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol (CL.; CL., R.; KNORR, A. 279, 223). Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung bildet sich 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonssäure-(3.5) (CL.; CL., R.). — $NaC_{11}H_9O_2N_2$ (bei 100°). Wirkt diuretisch (TAPPEINER, CANNÉ, A. 278, 282). — $AgC_{11}H_9O_2N_2$ (CL., R.).

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_4N_3 =$
 $HC \text{---} \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot CO_2H$

. B. Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) mit roter rauchender Salpetersäure in der Wärme oder mit einem Gemisch von roter rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure unter Kühlung (KNORR, A. 279, 224). — Krystalle (aus Wasser). F: 122—124°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 165—170° 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$ $HC \text{---} \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. B.

Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5.6-dioxo-3-methyl-tetrahydropyridazin oder von 1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyridazon-(6) mit rauchender Salzsäure auf 170° (ACH, A. 253, 46, 54; vgl. CLAUSEN, A. 278, 270; 295, 305, 306). In geringer Menge neben 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure (CL., A. 278, 269; CL., ROOSEN, A. 278, 288). — Nadeln (aus Wasser). F: 189—190° (CL., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CL., R.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 200—210° in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (A.; vgl. CL., R.). — $AgC_{11}H_9O_2N_2$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (CL., R.).

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 =$
 $HC \text{---} \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot CO_2 \cdot CH_3$

. B. Beim Erhitzen des Silbersalzes der 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) mit Methyljodid im Rohr im Wasserbad (CLAISEN, ROOSEN, A. 278, 283). — Tafeln. F: 55—56° (CL., A. 295, 305 Anm. 5). Kp_{100} : 255—256° (CL., R.).

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester $C_{11}H_{11}O_2N_2 =$
 $HC \equiv C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf 1-Phenyl-3-methyl-
 $CH_3 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5$
 pyrazol-carbonsäure-(5) in Methanol (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 289). — Nadeln (aus verd.
 Methanol). F: 65–66°.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-amid $C_{11}H_{11}ON_2 =$
 $HC \equiv C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbon-
 $CH_3 \cdot \dot{C} : N(C_6H_5) \cdot \dot{N}$
 säure-(3)-methylester mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278,
 283). — Säulen. F: 146°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem
 Wasser.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-amid $C_{11}H_{11}ON_2 =$
 $HC \equiv C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-
 $CH_3 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5$
 methylester mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° (CLAISEN,
 ROOSEN, *A.* 278, 289). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 181°.

4. [Imidazyl-(4 bzw. 5)]-essigsäure $C_5H_5O_2N_2 =$ $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \dot{C} - \dot{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH$ bzw.
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH$. *B.* Bei der Oxydation von α -Oxy- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propion-
 säure mit Bariumpermanganat in Schwefelsäure unter Kühlung (KNOOP, *B. Ph. P.* 10, 114,
 118). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus wäßr. Aceton). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr
 schwer in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Phosphorwolff-
 rat. Nadeln (aus Wasser).

5. 2-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5) $C_5H_5O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot \dot{C} - \dot{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ bzw. $HO_2C \cdot \dot{C} \cdot NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$.

1-[4-Sulfo-benzoldiazo]-2-methyl-imidazol-carbonsäure-(4 oder 5) $C_{11}H_{10}O_5N_4S =$
 $HO_2C \cdot \dot{C} - \dot{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ oder $HO_2C \cdot \dot{C} \cdot N(N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. Eine
 Verbindung, der BURLAN, *B.* 37, 702, diese Konstitution zuerteilt hat, ist als [Benzol-
 sulfonsäure-(1)]-<4 azo 5 (bzw. 4)>[2-methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5)], S. 219, auf-
 zufassen.

3. Carbonsäuren $C_6H_5O_2N_2$.

1. β -[Pyrazolyl-(3 bzw. 5)]-propionsäure $C_6H_5O_2N_2 =$
 $HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. $HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 $HC \cdot NH \cdot \dot{N}$ bzw. $HC : N \cdot \dot{N}H$

β -[1-Phenyl-pyrazolyl-(3 oder 5)]-propionsäure $C_{11}H_{11}O_2N_2 =$
 $HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von
 $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N}$ oder $HC : N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5$
 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 oder 5)-[β -propionsäure]-(5 oder 3) auf ca. 200–210° (WIS-
 LICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 625). — Nadeln (aus Wasser). F: 120°. Kp_{20} :
 235°. — Die Dämpfe wirken stark reizend und färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichten-
 span intensiv kirschrot. — $AgC_{11}H_{11}O_2N_2$. Krystallinisch.

2. 3,5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_6H_5O_2N_2 =$ $HO_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot \dot{C} : NH \cdot \dot{N}$

B. Beim Verseifen des Äthylesters (KNORR, ROSENGARTEN, *A.* 279, 240). — Nadeln oder
 Blättchen (aus Wasser). F: 290° (Zers.). — Zerfällt bei der Destillation oder beim Erhitzen
 mit Wasser auf 200° in Kohlendioxyd und 3,5-Dimethyl-pyrazol. Bei der Oxydation mit
 alkal. Kaliumpermanganat-Lösung entsteht Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5).

Äthylester $C_8H_9O_2N_2 = N_2C_2H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von Hydr-
 azinhydrat mit α -Äthyliden-acetessigsäure-äthylester oder mit Diacetessigester (KNORR,

ROSENGARTEN, A. 279, 239). — Krystalle mit $2H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 96° . Sublimierbar. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform und Säuren.

1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{11}O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$CH_3 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\parallel}{N}$. B. Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (KNORR, B. 20, 1102; 28, 703; STOLZ, B. 28, 633; vgl. WALKER, Am. 16, 438). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 197° (K., B. 20, 1102), $197-198^\circ$ (BENARY, B. 42, 3923). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser und verd. Säuren (K., B. 20, 1103). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol (K., B. 20, 1103). Ist gegen sodaalkalische Permanganat-Lösung in der Kälte beständig (St., B. 28, 633), beim Kochen entstehen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) (St., B. 33, 263; BÜLOW, B. 33, 3267; vgl. K., LAUBMANN, B. 22, 177). — Salze: K., B. 20, 1102. — $KC_{11}H_{11}O_2N_2$. Nadeln. — $AgC_{11}H_{11}O_2N_2$.

1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\parallel}{N}$

B. Durch Kondensation von α -Äthyliden-acetessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin unter Kühlung und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum (KNORR, B. 20, 1101). Durch Destillation des aus Diacetessigester und Phenylhydrazin entstehenden Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (K., B. 20, 1102). Beim Erwärmen von β -Methylamino- α -acetyl-crotonsäure-äthylester mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung und Destillieren des in Äther aufgenommenen Öls (BENARY, B. 42, 3923). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon in Äther (STOLZ, B. 28, 633, 634; K., B. 28, 702, 703; vgl. WALKER, Am. 16, 437). — Krystalle. F: $68-70^\circ$ (B.), 70° ; Kp_{260} : 286° (K., B. 20, 1101, 1102). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (K., B. 20, 1102). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (K., B. 20, 1102).

3. β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure $C_6H_5O_2N_2 =$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{\quad} N \xrightarrow{\quad} CH$ bzw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{\quad} NH \xrightarrow{\quad} CH$. B. Aus β -Glyoxyl-propion-

säure, Formaldehyd und Ammoniak (KNOOP, WINDAUS, B. Ph. P. 7, 145, 147). Aus α -Chlor- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder Behandeln mit Silberacetat (W., VOGT, B. Ph. P. 11, 408; vgl. FRÄNKEL, B. Ph. P. 8, 159; W., KNOOP, B. Ph. P. 8, 408). Beim Erhitzen von α -Oxy- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° (K., W., B. Ph. P. 7, 145, 146). — Prismen (aus wäbr. Aceton). Zersetzt sich bei 209° (korr.) (W., K., B. Ph. P. 8, 408). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Aceton (K., W., B. Ph. P. 7, 146). — Bleibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge unverändert (F.; vgl. hierzu W., K., B. Ph. P. 8, 406; W., V., B. 40, 3692 Anm.; W., B. 43 [1910], 499). — Kupfersalz. Blaue Nadeln (aus Wasser) (K., W., B. Ph. P. 7, 147). — Silbersalz. Amorph. Leicht löslich in Essigsäure und Ammoniak (K., W., B. Ph. P. 7, 147; vgl. a. W., K., B. Ph. P. 8, 407). — $C_6H_5O_2N_2 + HCl + H_2O$. Tafeln. Schmilzt wasserhaltig bei 80° und wird bei 105° wasserfrei (W., V., B. Ph. P. 11, 408; vgl. F.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W., V., B. Ph. P. 11, 408). — $C_6H_5O_2N_2 + HNO_3$. Blättchen. Zersetzt sich je nach Art des Erhitzens zwischen 143° und 148° (K., W., B. Ph. P. 7, 146). Leicht löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in Äther. — Phosphorwolframat. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300° (K., W., B. Ph. P. 7, 146). — $2C_6H_5O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 209° (Zers.) (K., W., B. Ph. P. 7, 147). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_8H_{10}O_2N_2 = N_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure mit alkoh. Salzsäure (WINDAUS, VOGT, B. 40, 3693). — Flüssig. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Oxalat $2C_8H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Blättchen (aus Methanol). F: 158° . Leicht löslich in Wasser, schwerer in Methanol, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aceton und Äther. — Pikrolonat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_{10}H_8O_2N_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 226° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther.

Hydrazid $C_6H_{10}ON_4 = N_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure-äthylester mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung (WINDAUS, VOGT, B. 40, 3693). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 142° . Ziemlich leicht löslich in

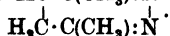
Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte, FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen.

α -Chlor- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure $C_6H_7O_2N_2Cl = N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von α -Amino- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure (Histidin) mit konz. Natriumnitrit-Lösung und rauchender Salzsäure (WINDAUS, VOGT, *B. Ph. P.* 11, 407; GERNGROSS, *B.* 42, 404). — Krystalle (aus wäbr. Aceton oder verd. Alkohol). F: 191° (Zers.) (W., V.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther (W., V.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder Behandeln mit Silberacetat β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure (W., V.).

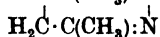
Methylester $C_7H_9O_2N_2Cl = N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Suspension von α -Chlor- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure unter Kühlung (GERNGROSS, *B.* 42, 405). — $C_7H_9O_2N_2Cl + HCl$. Platten (aus Alkohol + Äther oder Aceton). F: 140°. Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. Besitzt salzig-bitteren Geschmack.

4. Carbonsäuren $C_7H_{10}O_2N_2$.

1. **3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)** $C_7H_{10}O_2N_2 = HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot N$

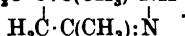


3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_9H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot N$



B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von α, β -Diacetylpropionsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (KORSCHUN, *B.* 37, 2184, 2186). Beim Zusatz von Salzsäure zur wäbr. Lösung des Kaliumsalzes des 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-monoäthylesters (PAAL, UEBER, *B.* 36, 499, 502). Beim Stehenlassen von 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BÜLOW, *B.* 35, 4313; vgl. P., U.). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 108–109° (B.), 108–110° (P., U.; KOR.). Kp: 245–248° (P., U.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln und in Mineralsäuren (P., U.). Läßt sich aus saurer Lösung durch Äther extrahieren (KOR.). Unlöslich in verd. Soda-Lösung (B.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (P., U.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (P., U.). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (P., U.) oder besser mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (P., KOCH, *B.* 37, 4384; vgl. a. KOR.) 3.6-Dimethyl-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester.

2. **3.6-Dimethyl-2.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)** $C_7H_{10}O_2N_2 = HO_2C \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH$

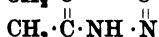


3.6-Dimethyl-2.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(4)-amid-(2) $C_{10}H_{15}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot CO \cdot NH_2$. Diese Konstitution wurde von

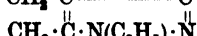
BORSCHKE, SPANNAGEL, *A.* 331, 307 der im folgenden beschriebenen Verbindung zugeschrieben, die aber von KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] 33 [1923], 59 als 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ erkannt worden ist. —

B. Aus α -Acetonyl-acetessigester und Semicarbazid in alkalisch-essigsaurer Lösung (B., SP., *A.* 331, 315). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230° (B., SP.).

3. **[3.5-Dimethyl-pyrazolyl-(4)]-essigsäure** $C_7H_{10}O_2N_2 = HO_2C \cdot CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N$



[1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-essigsäure $C_{13}H_{14}O_2N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N$



B. Beim Erhitzen des Äthylesters mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (MARCH, *A. ch.* [7] 26, 310). — Krystalle. F: 140–141°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Äther, sehr leicht in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Kalk Anilin. — $Cu(C_{13}H_{13}O_2N_2)_2$. Violett. F: 222°. Unlöslich in Wasser.

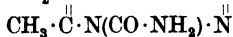
Methylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N} \end{array}$. B. Bei kurzem Erhitzen

einer Lösung von β,β -Diacetyl-propionsäure-methylester in Methanol mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbad (MARCH, A. ch. [7] 26, 318). — Prismen (aus Methanol und Äther). F: 65°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methanol und Äther.

Äthylester $C_{15}H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N} \end{array}$. B. Aus β,β -Diacetyl-

propionsäure-äthylester bei 1-stündigem Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin (GARNER, REDDICK, FINK, Am. Soc. 31, 668) oder bei kurzem Erhitzen seiner alkoh. Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (MARCH, C. r. 130, 1194; A. ch. [7] 26, 308). — Krystalle (aus Äther). F: 87—88° (M., A. ch. [7] 26, 308). Kp_{83} : 242° (G., R., F.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (M., A. ch. [7] 26, 308).

[1-Aminoformyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-essigsäure-äthylester, 3.5-Dimethyl-pyrazol-[carbonsäure-(1)-amid]-[essigsäure-(4)-äthylester] $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3$. B. Aus β,β -Diacetyl-propionsäure-äthylester bei



der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (MARCH, C. r. 132, 697; A. ch. [7] 26, 311). — Prismen (aus Äther). F: 121—122°. Löslich in Äther.

5. Carbonsäuren $C_8H_{12}O_2N_2$.

1. 3(bzw. 5) - Methyl - 5(bzw. 3) - propyl - pyrazol - carbonsäure - (4)

$C_8H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{N} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HO_2C \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot N \cdot NH \end{array}$. B. Beim Kochen des Methylesters mit 20%iger Kalilauge (BONGERT, C. r. 132, 974; BOUVEAULT, BON., Bl. [3] 27, 1098). — Krystalle (aus Methanol). F: 228° (Zers.) (BOU., BON.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol (BOU., BON.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 3(bzw. 5)-Methyl-5(bzw. 3)-propyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 84) (BOU., BON.).

Methylester $C_9H_{14}O_2N_2 = N_2C_3H(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von Acetylbutyrylessigsäuremethylester mit Hydrazinacetat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (BOUVEAULT, BONGERT, Bl. [3] 27, 1098; vgl. BON., C. r. 132, 974; 133, 165). — Öl. Kp_{10} : 179° (BON., C. r. 132, 974; BOU., BON.).

2. β -[3.5-Dimethyl-pyrazolyl-(4)]-propionsäure $C_8H_{12}O_2N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3$.



β -[1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-propionsäure $C_{14}H_{16}O_2N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3$. B. Durch kurzes Erhitzen einer alkoh. Lösung von



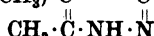
γ,γ -Diacetyl-buttersäure-äthylester mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge in der Wärme (MARCH, A. ch. [7] 26, 338, 339). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—135°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther.

β -[1-Aminoformyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-propionsäure-äthylester, 3.5-Dimethyl-pyrazol-[carbonsäure-(1)-amid]-[β -propionsäure-(4)-äthylester] $C_{11}H_{17}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von

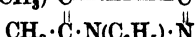


γ,γ -Diacetyl-buttersäure-äthylester mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (MARCH, A. ch. [7] 26, 342). — Krystalle (aus Essigester). F: 114—115°. Unlöslich in Alkohol und Äther.

3. α -[3.5-Dimethyl-pyrazolyl-(4)]-propionsäure $C_8H_{12}O_2N_2 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3$.



α -[1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-propionsäure $C_{14}H_{16}O_2N_2 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3$. B. Durch kurzes Erhitzen einer alkoh. Lösung von

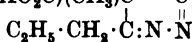


α -Methyl- β,β -diacetyl-propionsäure-äthylester mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung

von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge in der Wärme (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 323, 324). — Krystalle (aus Äther). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Äther.

6. Carbonsäuren $C_9H_{14}O_2N_2$.

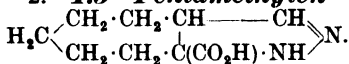
1. **3.4-Dimethyl-5-propyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)** $C_9H_{14}O_2N_2 = (HO_2C)(CH_3)C \text{---} C \cdot CH_3$



Methylester $C_{10}H_{16}O_2N_2 = (CH_3 \cdot O_2C)(CH_3)C \text{---} C \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von

α -Acetyl- α -butyryl-propionsäure-methylester mit Hydrazinacetat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1103, 1104). — Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{14} : 156—158°. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad 3.4(bzw. 4.5)-Dimethyl-5(bzw. 3)-propyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 86).

2. **4.5-Pentamethylen- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)** $C_9H_{14}O_2N_2 =$



Äthylester $C_{11}H_{18}O_2N_2 = H_3C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{NH} \end{array} \text{N}$. Zur Formulierung

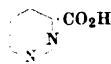
vgl. v. AUWERS, CAUER, *A.* **470** [1929], 284; v. AU., KÖNIG, *A.* **496** [1932], 27. — B. Durch Einw. von Diazomethan auf Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester in Äther, Behandeln des Reaktionsprodukts mit äther. Salzsäure unter Kühlung und Zersetzen des entstandenen Hydrochlorids mit Natronlauge (BUCHNER, SCHEDA, *B.* **37**, 933, 937). — Öl. — $C_{11}H_{18}O_2N_2$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol durch äther. Salzsäure). F: 150° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung.

4. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_2 N_2$.

1. Carbonsäuren $C_5H_4O_2N_2$.

1. **Pyridazin-carbonsäure-(3)** $C_5H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Oxydation von 3-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin (Bd. XXIII, S. 393) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 407). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 200—201°. Leicht löslich in Alkalilaugen, Ammoniak und Säuren. — Geht bei der Destillation in Pyridazin über. Die wäbr. Lösung gibt mit Ferrosulfat eine orangefarbene Färbung. — $Cu(C_5H_3O_2N_2)_2$. Hellblaue Rhomben. — Chloroplatinat. Gelbliche Blättchen oder Krystallkörner.



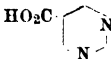
2. **Pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_5H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Oxydation von 4-Methyl-pyrimidin mit Kaliumpermanganat in siedendem Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1536). — Körnige Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei ca. 230° und schmilzt bei 240° unter Zersetzung. — Bei langsamem Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Pyrimidin. Die wäbr. Lösung wird mit Ferrosulfat rubinrot. — $Cu(C_5H_3O_2N_2)_2$ (bei 100°). Hellblaue Rhomben. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle.

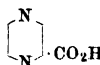


3. **Pyrimidin-carbonsäure-(5)** $C_5H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Durch Destillation von Pyrimidin-dicarbonsäure-(4.5) im Vakuum (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3649). — Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei ca. 245°. F: ca. 270°. Sublimierbar. Leicht löslich in 10%iger Salzsäure.



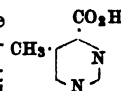
4. **Pyrazincarbonsäure** $C_5H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von Methylpyrazin mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STOEHR, *J. pr.* [2] **51**, 468). Bei der Destillation von Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3) im Vakuum, neben wenig Pyrazin (GABRIEL, SONN, *B.* **40**, 4855). Entsteht, ebenfalls neben Pyrazin, bei rascher Destillation von Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) (WOLFF, *B.* **26**, 723). — Nadeln und Prismen (aus Wasser). Sublimiert unzersetzt bei vorichtigem Erhitzen (St.). Schmilzt bei 229—230° (St.), bei 225° (W.) unter Bildung von Pyrazin und Kohlendioxyd. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in



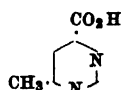
siedendem Äther, Chloroform und Benzol; 1 g löst sich in ca. 120 g absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (Str.). — Die wäbr. Lösung wird durch Ferrosulfat rotgelb (Str.). — $Cu(C_6H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Blaugrüne Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (Str.). — $AgC_6H_5O_2N_2$. Krystalle (Str.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Str.). — $Ca(C_6H_5O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Krystalle (W.). — $Ba(C_6H_5O_2N_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser (Str.).

2. Carbonsäuren $C_6H_5O_2N_2$.

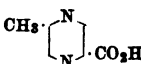
1. **5-Methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_6H_5O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4.5-Dimethyl-pyrimidin mit Kaliumpermanganat in wäbr. Lösung (SCHLENKER, *B.* 34, 2815). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 190° (SCH.). Leicht löslich in Säuren und Alkaliläugen (SCH.). — Geht bei langsamem Erhitzen in 5-Methyl-pyrimidin über (SCH.; GERNGROSS, *B.* 38, 3397). Gibt mit Ferrosulfat in wäbr. Lösung eine gelbrote Färbung (SCH.). — $Cu(C_6H_5O_2N_2)_2 + aq$. Hellblaue Rhomben. *F.*: 259—260°.



2. **6-Methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_6H_5O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 5 g 4.6-Dimethyl-pyrimidin mit 15 g Kaliumpermanganat in heißem Wasser (ANGERSTEIN, *B.* 34, 3958). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 165—166° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cu(C_6H_5O_2N_2)_2$. Dunkelgrüne Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag(C_6H_5O_2N_2)$. Niederschlag.



3. **5-Methyl-pyrazin-carbonsäure-(2)** $C_6H_5O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) bei der Oxydation von 2.5-Dimethyl-pyrazin mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 480; 51, 464). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (FOCK, *J. pr.* [2] 47, 481). *F.*: 200° (Zers.) (Str., *J. pr.* [2] 47, 481). Sublimiert in Nadeln (Str., *J. pr.* [2] 47, 481). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (Str., *J. pr.* [2] 47, 481). — Zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig auf 180—190° in Methylpyrazin und Kohlendioxyd (Str., *J. pr.* [2] 51, 464). — Silber-salz. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser (Str., *J. pr.* [2] 47, 481).



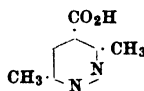
4. **β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-acrylsäure. Urocaninsäure** $C_6H_5O_2N_2 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot C \cdot N \begin{smallmatrix} \text{HC} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$ bzw. $HO_2C \cdot CH : CH \cdot C \cdot NH \begin{smallmatrix} \text{HC} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl.

HUNTER, *J. biol. Chem.* 11 [1912], 537. — V. Zuweilen im Hundeharn (JAFFÉ, *B.* 7, 1669; SIEGFRIED, *H.* 24, 399). Im Harn von Coyoten (Nordamerika) (SWAIN, *C.* 1905 I, 827). — Isolierung aus Hundeharn: *J.*, *B.* 7, 1670. — Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser), Nadeln mit Essigsäure (aus Eisessig). Schmilzt bei 212—213° (*J.*, *B.* 7, 1670; 8, 811), bei 185—229°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens (SIE.), bei 231—232° (*H.*), 235—236° (BARGER, EVINS, *Soc.* 99 [1911], 2339) unter Zerfall in Urocanin (s. u.) und Kohlendioxyd (*J.*, *B.* 8, 811; SIE.). Unlöslich in Alkohol und Äther (*J.*, *B.* 7, 1671). 100 cm³ gesättigte wäbrige Lösung enthalten bei 17,4° 0,15 g, bei 50° 0,77 g, bei 63° 0,96 g Substanz (*SIE.*). — Beim Behandeln von 4 g Urocaninsäure mit 3 g Brom in Eisessig entsteht ein hellbraunes Bromderivat (unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Wasser unter Zersetzung); bei Einw. von Brom in wäbr. Suspension erhält man ein in Wasser unlösliches, farbloses Bromderivat vom Schmelzpunkt 133°, eine in Wasser leicht lösliche, in Prismen kristallisierende Bromverbindung, Ammoniumbromid und Kohlendioxyd (SIE.). — $Ba(C_6H_5O_2N_2)_2 + 8H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Verliert über Schwefelsäure oder bei 100° $6H_2O$, bei 150° die restlichen $2H_2O$ (SIE.). — $C_6H_5O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure (*J.*, *B.* 7, 1672). — $C_6H_5O_2N_2 + HNO_3$. Blättchen. Verpufft bei raschem Erhitzen (*J.*, *B.* 7, 1672). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Sehr schwer löslich in verd. Salpetersäure. — $2C_6H_5O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (*J.*, *B.* 7, 1673).

Urocanin $C_{11}H_{10}ON_4$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Urocaninsäure auf 212—229° (JAFFÉ, *B.* 8, 811; SIEGFRIED, *H.* 24, 402). — Amorphe Flocken (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol (*J.*). Reagiert stark alkalisch; die Salze sind leicht löslich in Wasser (*J.*). — Physiologische Wirkung auf Frösche: *S.* — $C_{11}H_{10}ON_4$ (?) + $2HCl$ + $PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Geht bei längerem Aufbewahren in rote Nadeln über (*J.*). Hygroskopisch. Schmilzt in heißem Wasser zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

3. Carbonsäuren $C_7H_8O_2N_2$.

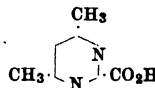
1. **3,6-Dimethyl-pyridazin-carbonsäure-(4)** $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Aufbewahren des Äthylesters mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (PAAL, KOCH, *B.* 37, 4384). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im Rohr auf 200° 3,6-Dimethyl-pyridazin. — Kaliumsalz. Nadeln.



Äthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = N_2C_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3,6-Dimethyl-4,5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester (*S.* 123) durch Oxydation mit Natriumnitrit in Essigsäure (KORSCHUN, *B.* 37, 2187; PAAL, KOCH, *B.* 37, 4384) oder mit Salpetersäure unter Kühlung im Kältegemisch (P., UBBER, *B.* 36, 512). — Gelbe Prismen (aus Wasser, Chloroform oder Äther). *F.*: 55–57° (P., U.). *Kp.*: 243° (unter geringer Zersetzung) (P., KOCH). Destilliert im Vakuum unzersetzt (KORSCHUN). Leicht löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln (P., U.). — Die wäbr. Lösung gibt mit Quecksilberchlorid eine aus Nadeln bestehende Fällung (P., U.).

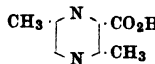
2. **4,6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäure-(2)** $C_7H_8O_2N_2$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4,6-Dimethyl-2-[4-oxyphenyl]-pyrimidin (Bd. XXIII, *S.* 396) mit Kaliumpermanganat in Natronlauge auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 1531). — Nadeln mit Krystallwasser (aus wenig Wasser). Das Krystallwasser entweicht an der Luft. *F.*: 145° bis 146°. Geht beim Destillieren in 4,6-Dimethyl-pyrimidin über. Die wäbr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat gelb.



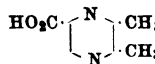
3. **2,5-Dimethyl-pyrazin-carbonsäure-(3)** $C_7H_8O_2N_2$, s. neben-

stehende Formel. *B.* Bei gemäßigter Oxydation von 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin mit der berechneten Menge 2%iger wäbriger Kaliumpermanganatlösung (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 482). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 117°. Sublimiert auf dem Wasserbad. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 180–200° in 2,5-Dimethylpyrazin und Kohlendioxyd. — $Cu(C_7H_7O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Blaue Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.



4. **2,3-Dimethyl-pyrazin-carbonsäure-(5)** $C_7H_8O_2N_2$, s. neben-

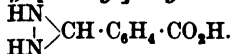
stehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 5,6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonensäure-(2,3) im Vakuum (GABRIEL, SONN, *B.* 40, 4855). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 182°. — Gibt mit Ferrosulfat-Lösung eine orangerote Färbung. — $AgC_7H_7O_2N_2$. Niederschlag.



5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_8H_8O_2N_2$.

1. **3-[2-Carboxy-phenyl]-hydrazimethylen, 2-Hydrazimethyl-benzoesäure** $C_8H_8O_2N_2 =$



2 - [(Allyl-phenyl-hydrazil)-methyl]-benzoesäure $C_{17}H_{16}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \cdot N \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ¹⁾. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol Phthalaldehydsäure $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ mit 1 Mol N-Allyl-N'-phenyl-hydrazin in alkoh. Lösung (ALLENDORFF, *B.* 24, 2352). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol. Leicht löslich in Alkalicarbonatlösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßrot. — $Ca(C_{17}H_{15}O_2N_2)_2$. Niederschlag.

2 - [(Phenyl-acetyl-hydrazil)-methyl]-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot N \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol Phthalaldehydsäure $C_6H_5 \cdot N \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ mit 1 Mol N'-Acetyl-N-phenyl-hydrazin in alkoh. Lösung (ALLENDORFF, *B.* 24, 2353). —

¹⁾ Das von ALLENDORFF benutzte Allylphenylhydrazin bestand zum größten Teil aus N-Allyl-N-phenyl-hydrazin (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* 22, 2239). Es ist also durchaus möglich, daß die oben beschriebene Verbindung Phthalaldehydsäure-allylphenylhydrazon $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ darstellt.

Krystallkörner (aus verd. Alkohol). F: 191°. Fast unlöslich in Äther und Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Benzol. Leicht löslich in Alkalicarbonat-Lösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

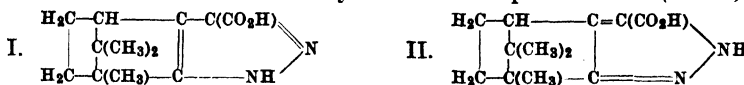
2. **3-Phenyl-hydrazimethylen-carbonsäure-(3), α -Hydrazimethylen-carbonsäure** $C_8H_8O_2N_2 = \begin{matrix} \text{HN} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{matrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ¹⁾. B. Das Hydrazinsalz entsteht bei der Einw.

von 1 Mol Hydrazinhydrat auf Phenylglyoxylsäure-äthylester in alkoh. Lösung unter Kühlung (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 566). — Hydrazinsalz $C_8H_8O_2N_2 + N_2H_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—120°. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. **Indazolin-carbonsäure-(3)** $C_8H_8O_2N_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$.

1-Phenyl-6-nitro-indazolin-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-6-nitro-indazol-carbonsäure-(3) mit alkoh. Zinnchlorür-Lösung auf dem Wasserbad (SCHULHÖFER, *A.* **264**, 150). — Nadeln (aus Wasser). F: 235°. Zersetzt sich bei 240°.

2. **[Bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5)²⁾** $C_{12}H_{16}O_2N_2$, Formel I bezw. II. B. Bei der Einw. von 2 Mol Hydrazin auf Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) in



methylalkoholischer Lösung (TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 268, 271). Beim Erhitzen von 1 Mol Campheroxalsäure mit 2 Mol salzsaurem Semicarbazid, 3 Mol KOH und Alkohol im Rohr auf 124—126° (T., R., *Am.* **36**, 258). Beim Erhitzen des Monosemicarbazons der Campheroxalsäure auf 196—200° (T., R., *Am.* **36**, 257, 259). — Prismen (aus Aceton). F: 255—258°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in verd. Säuren und in Alkalicarbonat-Lösung. — Liefert beim Erhitzen auf 234° unter Kohlendioxyd-Abspaltung neben anderen Produkten eine Verbindung, die bei 288° noch nicht schmilzt.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = N_2C_1H_{15} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus dem Monosemicarbazon des Campheroxalsäure-äthylesters (Bd. X, S. 800) beim Stehenlassen mit alkoh. Salzsäure (TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 261). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin. F: 91—92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). Erweicht bei 151° und schmilzt bei 156°.

2-Phenyl-[bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5) $C_{18}H_{20}O_2N_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) mit 1—3 Mol

Phenylhydrazin auf 95—100° (TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 278). Aus Phenylhydrazino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. XV, S. 366) beim Schmelzen oder beim Kochen der alkoh. Lösung (T., R., *Am.* **36**, 277). Beim Erwärmen von 2-Phenyl-[bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 129) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (T., *Am.* **19**, 405). — Nadeln mit $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ (aus Benzol) (T.), monokline Krystalle mit $1\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (aus Alkohol) (T., R.). F: 197° (T.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin (T., R.). Löslich in Kaliumcarbonat-Lösung (T., R.).

2-[4-Brom-phenyl]-[bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5) $C_{18}H_{19}O_2N_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von [4-Brom-phenylhydrazino]-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. XV, S. 447) auf 110—135° (TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 285). Beim Erhitzen von 2-[4-Brom-phenyl]-5-oxy-[bornyleno-2'.3':3.4-(Δ^3 -pyrazolin)]-carbonsäure-(5) (S. 190) auf 155° (T., R.). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in Soda-Lösung.

¹⁾ Diese Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von FORSTER, ZIMMERLI (*Soc.* **97**, 2161 ff.), STAUDINGER und Mitarbeitern (*B.* **44**, 2198, 2203; **49**, 1964; *Helv.* **4**, 217, 228) und DARAPSKY (*J. pr.* [2] **96**, 258) als Phenylglyoxylsäure-hydrazon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu formulieren.

²⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2 - Phenyl - [bornyleno - 2'.3':3.4 - pyrazol] - carbonsäure - (5) - methylester

$C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \\ \parallel \\ \text{C} \text{---} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{N}$. B. Beim Eindampfen von Campheroxalsäure-methylester-exo-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 366) mit Eisessig (TINGLE, *Am.* 20, 336). — Nadeln (aus Ligroin). F: 80,5—81,5°.

2-Phenyl-[bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{20}H_{24}O_2N_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \parallel \\ \text{C} \text{---} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{N}$. B. Aus Campheroxalsäure-äthylester-exo-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 366) beim Erhitzen für sich auf etwa 200°, beim Erhitzen mit salzsäurehaltiger Essigsäure auf dem Wasserbad oder beim Stehenlassen mit alkoh. Salzsäure bei 0° (T., *Am.* 18, 403, 404). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Ligroin.

2 - [4-Brom-phenyl] - [bornyleno - 2'.3':3.4 - pyrazol] - carbonsäure - (5) - äthylester

$C_{20}H_{23}O_2N_2Br = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \parallel \\ \text{C} \text{---} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \end{array} \text{N}$. B. Beim Stehenlassen der Lösung von [4-Brom-phenylhydrazino]-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. XV, S. 447) in alkoh. Salzsäure (TINGLE, *Am.* 38, 286). — Krystalle (aus Aceton). F: 107°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_8H_6O_2N_2$.

1. Phenyl - diazomethan - carbonsäure, α - Diazo - phenylessigsäure

$C_8H_6O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Zur Konstitution vgl. die Fußnote bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2N_2 = (\text{N}_2)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf α -Amino-phenylessigsäure-äthylester (CURTIUS, MÜLLER, *B.* 37, 1266; vgl. KOSSEL, *B.* 24, 4154). — Nur sehr unrein erhalten. Orangefarbenes Öl (C., M.).

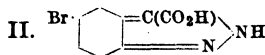
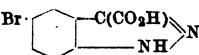
2. Indazol-carbonsäure-(3) $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array} \text{N}$ bzw.

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$. B. Man trägt eine mit Natriumnitrit versetzte Lösung von Isatin in verd. Natronlauge in stark gekühlte, verdünnte Schwefelsäure ein, sättigt die saure Lösung mit Schwefeldioxyd und gibt Zinnchlorür zu (SCHAD, *B.* 26, 216). Beim Erwärmen von Indazol-carbonsäure-(3)-nitril (s. u.) mit konz. Salzsäure (SALKOWSKI, *B.* 17, 509; vgl. PSCHORR, HOPPE, *B.* 43 [1910], 2544, 2548). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser), Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 258—259° (SCH.), 254° (Zers.) (S.). Sublimierbar (S.). Fast unlöslich in heißem Wasser, Chloroform, Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig (SCH.). Leicht löslich in Alkalilauge (S.). Löslich in warmer Soda-Lösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd (S.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Indazol und Kohlendioxyd (SCH.). — $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (aus Wasser) (SCH.).

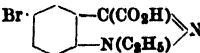
Nitril, 3-Cyan-indazol $C_8H_5N_3 = \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. PSCHORR, HOPPE, *B.* 43 [1910], 2544, 2548. — B. Beim Erwärmen von 2-Aminobenzylecyanid (Bd. XIV, S. 456) mit Natriumnitrit in saurer Lösung (SALKOWSKI, *B.* 17, 508). — Nadeln (aus Wasser). F: 139° (S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (S.).

5-Brom-indazol-carbonsäure-(3)

$C_8H_5O_2N_2Br$, Formel I bzw. II. Zur I. Konstitution vgl. v. AUWERS, LANGE,



B. 55 [1922], 1154, 1162, 1169. — B. Bei der Oxydation von [5-Brom-indazol-(3)]-essigsäure mit Chromessigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 330). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 240° (F., T.). Fast unlöslich in Wasser (F., T.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Kohlendioxyd und 5-Brom-indazol (F., T.). Beim Versetzen der Lösung in Essigsäure mit Bromwasser entsteht 3.5-Dibrom-indazol (F., T.).

1-Äthyl-5-brom-indazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_2N_2Br$, s.  nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [1-Äthyl-5-brom-indazol-(3)]-essigsäure in Essigsäure mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure (E. FISCHER, TAFEL, A. 227, 339). — Nadeln (aus wäbr. Methanol). Schmilzt bei ca. 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 1-Äthyl-5-brom-indazol (Bd. XXIII, S. 129).

1-Phenyl-6-nitro-indazol-carbonsäure-(3) $C_{14}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α -Benzolazo-2,4-dinitro-phenylessigsäure-methylester (Bd. XV, S. 351) mit Alkalilauge und Alkohol (V. MEYER, B. 22, 320; SCHULHÖFER, A. 264, 149). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Bräunt sich bei 265° und schmilzt bei 272° (M.). Sehr schwer löslich in Alkohol (M.). — Beim Erhitzen mit alkoh. Zinnchlorür-Lösung auf dem Wasserbad entsteht 1-Phenyl-6-nitro-indazolin-carbonsäure-(3) (SCH.).

Methylester $C_{15}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} C(CO_2CH_3) \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle N$. *B.* Aus 1-Phenyl-6-nitro-indazol-carbonsäure-(3) und methylalkoholischer Salzsäure (V. MEYER, B. 22, 322). — Hellgelbe Nadeln. F: 191–192° (M.). — Liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein bei 281° schmelzendes Nitroderivat $C_{15}H_{10}O_5N_4$ (STRASSMANN, B. 23, 716). Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure $C_{15}H_{11}O_7N_3S$ [Nadeln; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen] (Str.).

Äthylester $C_{16}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} C(CO_2C_2H_5) \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle N$. *B.* Aus 1-Phenyl-6-nitro-indazol-carbonsäure-(3) und alkoh. Salzsäure (STRASSMANN, B. 23, 715). Aus dem Methylester (s. o.) beim Erhitzen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (Str.). — Orangefarbene Rhomboeder (aus Eisessig) oder gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

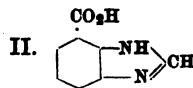
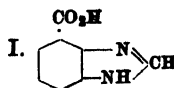
3. Benzimidazol-carbonsäure-(2) $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4 \cdot \langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CO_2H$.

1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von 4-Nitro-2-amino-diphenylamin mit Oxalester und Natrium-äthylat-Lösung in Alkohol (REISSERT, GOLL, B. 38, 101). Beim Kochen von 1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol-carbonsäure-(2)-äthylester mit 10%iger Natronlauge (R., G.). — Pulver (aus Essigsäure). Schmilzt noch nicht bei 300°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzin und Benzol. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entsteht 1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol. — Natriumsalz. Dunkelgelbe Blättchen (aus 10%iger Natronlauge) oder gelbe Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{16}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CO_2C_2H_5$. *B.* Neben 1-Phenyl-6-nitro-2,3-dioxo-tetrahydrochinoxalin (Bd. XXIV, S. 382) beim Kochen von 4-Nitro-2-amino-diphenylamin mit Oxalester (REISSERT, GOLL, B. 38, 97, 100). — Blättchen (aus Alkohol). F: 150,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, leichter in Chloroform, schwer in Äther, Benzin und Benzol. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entsteht 1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol.

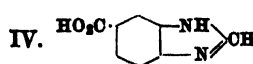
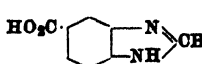
4. Benzimidazol-carbonsäure-(4 bzw. 7)

$C_8H_6O_2N_2$, Formel I bzw. II. *B.* Aus 2,3-Diaminobenzoessäure und Ameisensäure (SCHILLING, B. 34, 905). Bei der Oxydation von 2-[d-Gluco-pentaoxamyl]-benzimidazol-carbonsäure-(4 bzw. 7) (S. 203) mit Kaliumpermanganat (SCH.). — Schmilzt noch nicht bei 360°. — Bei der Destillation mit gebranntem Kalk entsteht Benzimidazol.



5. Benzimidazol-carbonsäure-(5 bzw. 6)

$C_8H_6O_2N_2$, Formel III bzw. IV. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-formamino-benzoessäure mit Zinn und Eisessig (ZEHRA, B. 23, 3634). Bei der Oxydation von 5(bzw. 6)-Methyl-benzimidazol mit Permanganat-Lösung (BAMBERGER, BERLÉ, A. 273, 328). — Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 300–325° (Z.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, sonst sehr schwer löslich (B., Be.). — $C_8H_6O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Z.).



2. Carbonsäuren $C_9H_8O_2N_2$.1. *Benzyl-diazomethan-carbonsäure*, α -Diazo- β -phenyl-propionsäure

$C_9H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Zur Konstitution vgl. die Fußnote bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2N_2 = (\text{N}_2)\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Behandeln von salzsaurem dl-Phenylalanin-methylester mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1269). — Hellorangefarbene, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12} : 85–87°. D_4^{20} : 1,126. n_D^{20} : 1,5435.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2N_2 = (\text{N}_2)\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1268). — Goldgelbe Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Kp_{11} : 90–94°. D_4^{20} : 1,107. n_D^{20} : 1,5367. Fast unlöslich in Wasser.

2. [Indazyl-(3)]-essigsäure $C_9H_8O_2N_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{N}$ bzw.

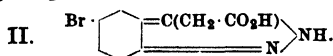
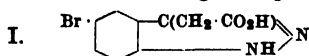
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$. B. Bei der Oxydation von 2-Hydrazino-zimtsäure in alkal. Lösung an der Luft (E. FISCHER, TAFEL, A. 227, 325). Beim Erwärmen von Zimtsäure-diazosulfonsäure-(2) mit Salzsäure (E. F., T., A. 227, 324). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 168–170° unter Kohlendioxyd-Abspaltung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser, schwerer in Äther, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin. — Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und 3-Methyl-indazol. — $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (im Vakuum getrocknet). Grüne Nadeln (aus Alkohol).

[1-Äthyl-indazyl-(3)]-essigsäure $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{N}$. B. Bei der Reduktion von 2-Äthylnitrosamino-zimtsäure mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgenden Oxydation der entstandenen (nicht isolierten) 2-[α -Äthyl-hydrazino]-zimtsäure an der Luft (E. FISCHER, KUZEL, B. 16, 654; A. 221, 285; E. F., TAFEL, A. 227, 332). — Krystallisiert aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 131°; wird aus der Lösung in Chloroform beim Versetzen mit Ligroin in bei 126° schmelzenden Blättchen abgeschieden, die bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit in die bei 131° schmelzenden Krystalle übergehen (F., K., A. 221, 287). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in heißem Wasser (F., K., A. 221, 287). Leicht löslich in Alkalilauge (F., K., B. 16, 655). Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die schon bei Einw. von Wasser wieder in die Komponenten zerfallen (F., K., A. 221, 287). — Zerfällt beim Erhitzen auf 162–165° in Kohlendioxyd und 1-Äthyl-3-methyl-indazol (F., K., B. 16, 655; A. 221, 289). Reduziert weder FEHLINGsche Lösung noch Silberoxyd beim Kochen, wird von alkal. Permanganat-Lösung größtenteils verbrannt (F., K., A. 221, 287). Wird von Natriumamalgam oder von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (F., K., A. 221, 288). Bei der Einw. von Brom entstehen [1-Äthyl-5-brom-indazyl-(3)]-essigsäure und x-Brom-[[1-äthyl-5-brom-indazyl-(3)]-essigsäure] (F., K., A. 221, 288).

[1(oder 2) - Nitroso - indazyl - (3)] - essigsäure $C_9H_8O_3N_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{NO}) \end{array} \text{N}$

bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N} \cdot \text{NO}$. B. Beim Versetzen einer kalten, sehr verdünnten schwefelsauren Lösung von [Indazyl-(3)]-essigsäure mit einer 4%igen Natriumnitrit-Lösung (E. FISCHER, TAFEL, A. 227, 328). — Existiert in zwei Formen. Goldgelbe Nadeln, die sich bei 96° unter Gasentwicklung zersetzen. Leicht löslich in Äther, Chloroform, kaltem Alkohol, Eisessig und warmem Essigester, unlöslich in Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Alkalilauge. Kann beim Umkrystallisieren aus Essigester in gelben Krystallen erhalten werden, die bei 123° unter Zersetzung schmelzen. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht [Indazyl-(3)]-essigsäure.

[5-Brom-indazyl-(3)]-essigsäure $C_9H_7O_2N_2\text{Br}$, Formel I bzw. II. B. Beim Versetzen einer salzsaurer Lösung von [Indazyl-(3)]-essigsäure mit Bromwasser (E. FISCHER,



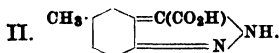
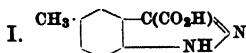
TAFEL, A. 227, 328). — Nadeln (aus Wasser oder Eisessig). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 200° (F., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform (F., T.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure 5-Brom-indazol-carbonsäure-(3) (F., T.; vgl. v. AUWERS, LANGE, B. 55 [1922], 1169).

[1-Äthyl-5-brom-indazol-(3)]-essigsäure $C_{11}H_{11}O_2N_2Br =$

$C_6H_5Br \begin{array}{c} \diagup C(CH_3 \cdot CO_2H) \\ \diagdown N(C_2H_5) \end{array} \Rightarrow N$. B. Beim Versetzen von 1 Tl. [1-Äthyl-indazol-(3)]-essigsäure mit 0,65 Tln. Brom in Eisessig (E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 288). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 173° unter Gasentwicklung (F., K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (F., K.). — Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung entsteht zunächst 1-Äthyl-5-brom-indazol-aldehyd-(3) (Bd. XXIV, S. 147), dann 1-Äthyl-5-brom-indazol-carbonsäure-(3) (F., TAFEL, A. 227, 337). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam [1-Äthyl-indazol-(3)]-essigsäure (F., K.).

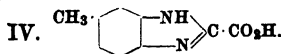
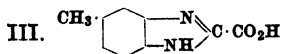
x-Brom- $\{[1\text{-äthyl-5-brom-indazol-(3)]-essigsäure}\}$ $C_{11}H_{10}O_2N_2Br_2$. B. Beim Versetzen von 1 Tl. [1-Äthyl-indazol-(3)]-essigsäure mit 1,7 Tln. Brom in Eisessig (E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 288). — Nadeln. F: 196° . Fast unlöslich in Wasser; in Alkohol, Äther und Chloroform schwerer löslich als [1-Äthyl-5-brom-indazol-(3)]-essigsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam [1-Äthyl-indazol-(3)]-essigsäure. — Natriumsalz. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge.

3. 5-Methyl-indazol-carbonsäure-(3) $C_7H_5O_2N_2$, Formel I bzw. II. B. Man trägt eine mit Natriumnitrit versetzte Lösung von 5-Methyl-isatin in verd. Natronlauge



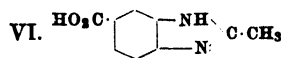
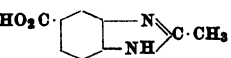
in stark gekühlte, verdünnte Schwefelsäure ein, sättigt die saure Lösung mit Schwefeldioxyd und gibt Zinnchlorür zu (SCHAD, B. 26, 218). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 285° bis 286° unter Zerfall in Kohlendioxyd und 5-Methyl-indazol.

4. 5(bzw. 6)-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(2) $C_8H_7O_2N_2$, Formel III bzw. IV. B. Aus 3,4-Diamino-toluol und glyoxylsaurem Calcium in siedender wäßriger



Lösung (HINSBERG, B. 18, 1234; A. 237, 358). Bei der Oxydation von 5(bzw. 6)-Methyl-2-styryl-benzimidazol mit Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte (BAMBERGER, BERLÉ, A. 273, 329). — Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$ (aus 30% iger Essigsäure) (BA., BE.). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei $157,5^\circ$ unter Aufschäumen, bei allmählichem Erhitzen schon bei 143° (BA., BE.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (BA., BE.). Leicht löslich in Säuren und Alkaliläugen (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° : $1,1 \times 10^{-6}$ (OSTWALD, ZENGELIS, A. 273, 332). — Zerfällt beim Schmelzen oder beim Lösen in siedendem Eisessig in 5(bzw. 6)-Methyl-benzimidazol und Kohlendioxyd (BA., BE.). — Gibt mit Ferrosulfat in wäßr. Lösung eine gelbe Färbung (BA., BE.). — $AgC_8H_7O_2N_2$. Flocken (BA., BE.).

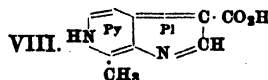
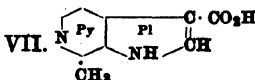
5. 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5bzw. 6) V.



$C_8H_7O_2N_2$, Formel V bzw. VI. B. Beim Behandeln von 4-Nitro-3-acetamino-benzoessäure oder von 3-Nitro-4-acetamino-benzoessäure mit Zinn und Eisessig (KAISER, B. 18, 2944, 2948). Aus 2,5(bzw. 2,6)-Dimethylbenzimidazol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 100° (BAMBERGER, BERLÉ, A. 273, 324). — Nadeln mit $1H_2O$ (K.). Bräunt sich bei 270° und schmilzt bei ca. $301-302^\circ$ unter Zersetzung (K.). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 305° unter Zersetzung (BAM., BE.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Eisessig und siedendem Wasser (BAM., BE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25° : $1,0 \times 10^{-6}$ (BADER, Ph. Ch. 6, 316). — Spaltet bei der Destillation mit Natronkalk Kohlendioxyd unter Bildung von 2-Methyl-benzimidazol ab (BAM., BE.). — $KC_8H_7O_2N_2$. Zerfließliche Nadeln (K.). — $AgC_8H_7O_2N_2$. Niederschlag (BAM., BE.). — $C_8H_7O_2N_2 + HCl$. Nadeln. F: $317-318^\circ$ (BAM., BE.). Sehr leicht löslich in Wasser (BAM., BE.). Enthält $\frac{1}{2} H_2O$ (K.). — $C_8H_7O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 220° und 230° unter Gasentwicklung (BAM., BE.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_7O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 100°). Orangefarbene Prismen (BAM., BE.) oder goldgelbe Nadeln (K.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (BAM., BE.).

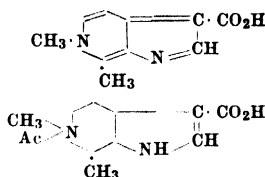
6. Apoharmincarbonsäure

$C_9H_7O_2N_2$, Formel VII bzw. VIII. Zur Konstitution vgl. HASENFRAZ, C. r. 154 [1912], 706; A. ch. [10] 7 [1927], 224; O. FISCHER, B. 47 [1914], 100; vgl. ferner die Angaben bei Harminsäure, S. 170. — B. Beim



Erhitzen von Harminsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190—200° (O. FISCHER, BUCK, *B. 38*, 329). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (F., B.). Leicht löslich in verd. Schwefelsäure, in Alkalilauge und Ammoniak (F., B.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (F., B.). — Färbt sich von 285° an dunkel und geht bei ca. 330° unter Kohlendioxyd-Entwicklung in Apoharmin (Bd. XXIII, S. 152) über (F., B.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) Apoharmin und Reduktionsprodukte des Apoharmins (F., B.). Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,5) entsteht Nitro-apoharmin-carbonsäure (F., B.). — $C_9H_8O_2N_2 + HCl$. Nadelbüschel (aus Salzsäure) (F., B.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser leicht zersetzt (F., B.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser leicht zersetzt (F., B.).

N (Py)-Methyl-apoharmin-carbonsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Py-Chlormethylat oder dem Py-Jodmethylat der Apoharmincarbonensäure (s. u.) beim Neutralisieren mit Ammoniak in möglichst wenig Wasser (O. FISCHER, BUCK, *B. 38*, 331). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol. Die ammoniakalische Lösung fluoresciert bläulich. — Salze $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot Ac$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid, Py-Chlormethylat der Apoharmincarbonensäure $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von N(Py)-Methyl-harminsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190° (F., B., *B. 38*, 330). Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Salzsäure. — Jodid, Ry-Jodmethylat der Apoharmincarbonensäure $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Apoharmincarbonensäure mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (F., B., *B. 38*, 330). Nadeln (aus Wasser).



Nitro-apoharmin-carbonsäure $C_9H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_8H_6N_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Apoharmincarbonensäure mit Salpetersäure (D: 1,5) (F., BUCK, *B. 38*, 331.) Beim Kochen von Harminsäure mit konz. Salpetersäure (F., B.). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 190° dunkel und wird beim Erhitzen auf 250—270° schwarz. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösung in Alkalilauge ist gelb.

3. Carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2N_2$.

1. **4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure - (3)** $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad H_2C \cdot NH \cdot N$

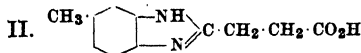
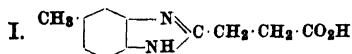
Methylester $C_{11}H_{12}O_2N_2 =$ $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad H_2C \cdot NH \cdot N$ Zur Formulierung vgl.

v. AUWERS, CAUER, *A. 470* [1929], 285, 287, 288, 302; v. AU., KÖNIG, *A. 496* [1932], 27; v. AU., UNGEMACH, *B. 66* [1933], 1200. — *B.* Aus Zimtsäuremethylester und Diazomethan in Äther (v. PECHMANN, BURKARD, *B. 33*, 3595). — Prismen (aus Alkohol, Aceton oder Benzol). *F.*: 128° (v. P., B.). Fast unlöslich in Wasser (v. P., B.). — Bei der Oxydation mit Brom in Chloroform entsteht 4-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5)-methylester (v. P., B.).

2. **3-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure - (5)** $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$
 $H_2C \text{---} CH \cdot CO_2H$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot NH$
 erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (Bd. X, S. 727) zu (v. AUWERS, CAUER, *A. 470* [1929], 290, 302).

3. **β -[Benzimidazol-(2)]-propionsäure** $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$
 $C_6H_4 \text{---} \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{matrix} \text{---} C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ Zur Konstitution vgl. R. MEYER, LÜDERS, *A. 415* [1918], 31, 32. — Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol und in Eisessig bestimmt (R. M., JAEGER, *B. 36*, 1560; *A. 347*, 21). — *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem o-Phenyldiamin, Bernsteinsäure und Natriumcarbonat auf 180° (R. M., J. MAIER, *A. 327*, 21). Beim Kochen von o-Phenyldiamin mit Bernsteinsäureanhydrid in Benzol (ANDERLIN, *G. 24 I*, 142) oder in Alkohol (R. M., J. M., *A. 327*, 29). — Blätter (aus Wasser). *F.*: 237° (Zers.) (A.), 235—236° (Zers.) (R. M., L., *A. 415*, 31, 37). Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und warmem Wasser (A.). Löslich in Säuren, Alkalilauge (R. M., J. M.) und Alkalicarbonat-Lösungen (A.). Die wäßr. Lösung schmeckt intensiv süß (R. M., J. M.).

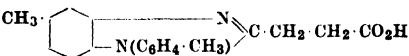
4. β -[5(bzw. 6)-Methyl-benzimidazolyl-(2)]-propionsäure $C_{11}H_{13}O_2N_2$, Formel I bzw. II. Zur Konstitution vgl. R. MEYER, LÜDERS, A. 415 [1918], 31, 32. —



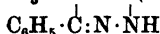
B. Beim Eindampfen der Lösung äquimolekularer Mengen von 3.4-Diamino-toluol und Bernsteinsäureanhydrid in Benzol (ANDERLINI, G. 24 I, 141, 147). — Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt bei 185—186° unter Gasentwicklung (A.). Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in warmem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol (A.). Löslich in Alkalicarbonat-Lösung (A.).

β -[1-p-Tolyl-5-methyl-benzimidazolyl-(2)]-propionsäure $C_{18}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von 1 Mol 3-Amino-4-p-toluidino-toluol mit 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid (O. FISCHER, JONAS, B. 27, 2780). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°.



5. [4.5-Dimethyl-3-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(5)]-essigsäure $C_{13}H_{16}O_2N_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$



[4.5-Dimethyl-1.3-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(5)]-essigsäure $C_{19}H_{20}O_2N_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Erhitzen von β , γ -Dimethyl- γ -benzoyl-crotonsäure mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Bossi, G. 29 I, 8). — Gelbliche Schuppen (aus Benzol). F: 169—170°. Fast unlöslich in Petroläther, sehr leicht löslich in Essigester.

6. β -[5- β -Phenäthyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)]-propionsäure $C_{14}H_{18}O_2N_2 = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$



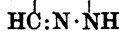
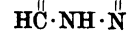
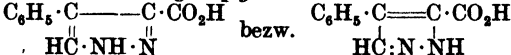
β -[1-Phenyl-5- β -phenäthyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)]-propionsäure $C_{20}H_{22}O_2N_2 = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$. B. Aus ε -Brom- γ -oxo- η -phenyl-caprylsäure (Bd. X, S. 722) und Phenylhydrazin (RUPE, SPEISER, B. 38, 1123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Löslich in kalter Soda-Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid oder Dichromat in Salzsäure oder Schwefelsäure eine vergängliche, intensiv violette Färbung.

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. 4-Phenyl-pyrazol-carbonsäure - (3 bzw. 5) $C_{10}H_8O_2N_2 =$



B. Neben 3(bzw. 5)-[α -Oxy-isopropyl]-4-phenyl-pyrazol beim Behandeln von 3(bzw. 5)-Isopropyl-4-phenyl-pyrazol mit Permanganat in siedendem Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd (KNORR, B. 28, 700). Beim Erwärmen des Methylesters mit alkoh. Natronlauge (v. PECHMANN, BURKARD, B. 33, 3596). — Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 251—253° (Zers.) (v. P., B.), 253—254° (Zers.) (K.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, unlöslich in Chloroform (v. P., B.). — Liefert beim Erhitzen auf 270° 4-Phenyl-pyrazol (K.; vgl. a. v. P., B.).

Methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \text{N}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Bei der Einw. von Brom auf 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester in Chloroform (v. PECHMANN, BURKARD, B. 33, 3596). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—190°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Chloroform.

2. 3(bzw. 5)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure - (4) $C_{10}H_8O_2N_2 =$



1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-o-tolidid $C_{23}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α -o-Toluidinomethylen-benzoyl-essigsäure-o-tolidid (Bd. XII, S. 824) mit Phenylhydrazin in Alkohol (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1155). — Nadeln. F: 165°.

3. 5(besz. 3) - Phenyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5) $C_{10}H_8O_2N_2 = HC \text{---} C \cdot CO_2H$ bezw. $HC \text{---} C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benzoylbrenztraubensäure mit Hydrazinsulfat und Natronlauge (WENGLEIN, Dissertation [Jena 1895], S. 15; vgl. KNORR, *A.* **279**, 253 Anm. 3). Als Hydrazinsalz (s. u.) aus Benzoylbrenztraubensäureäthylester und 2 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol (BÜLOW, *B.* **37**, 2201). Bei der Oxydation von 3(besz. 5)-Methyl-5(besz. 3)-phenyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat (SJOJLEMA, *A.* **279**, 251). Beim Kochen der Äthylester mit Natronlauge (BUCHNER, LEHMANN, *B.* **35**, 36; BÜ., *B.* **37**, 2204). — Nadeln (aus Wasser). F: 231—232° (Zers.) (BÜ.), 233—234° (Zers.) (BÜ., L.), 235—237° (W.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig (W.). — Gibt bei der Destillation 3(besz. 5)-Phenyl-pyrazol (W.; S.; BÜ., L.). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_{10}H_8O_2N_2$. *B.* s. o. Entsteht auch aus der Säure und Hydrazin (BÜ.). Geht beim Erhitzen mit Wasser in 5(besz. 3)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)-hydrazid über.

Methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylacetylen mit Diazoessigsäuremethylester im Rohr im Wasserbad (BUCHNER, LEHMANN, *B.* **35**, 35, 36). — Krystalle (aus Äther). F: 181—182°.

Äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylacetylen mit Diazoessigsäureäthylester im Rohr im Wasserbad (BUCHNER, LEHMANN, *B.* **35**, 35, 36). Beim Erhitzen von Benzoylbrenztraubensäure-äthylester mit 1 oder 2 Mol Hydrazinhydrat in Eisessig oder mit 1 Mol Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (BÜLOW, *B.* **37**, 2200). — Krystalle (aus Äther), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140° (BÜ., L.; BÜ.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, Benzol und siedendem Wasser (BÜ.).

Hydrazid $C_{10}H_{10}ON_4 = N_2C_3H_2(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrazinsalzes der 5(besz. 3)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) mit Wasser (BÜLOW, *B.* **37**, 2203). — Krystalle (aus Wasser). F: 205°.

1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = HC \text{---} C \cdot CO_2H$. *B.*

Beim Erhitzen des Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2186; BISCHLER, *B.* **25**, 3144). — Krystalle mit $1C_6H_5O$ (aus Alkohol). Ist bei 140—150° alkoholfrei (BEY., CL.; BI.). F: 185° (BEY., CL.; BI.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester (BEY., CL.), leicht in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Wasser (BI.). Leicht löslich in konz. Mineralsäuren sowie in Alkalilauge (BEY., CL.; BI.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1.5-Diphenyl-pyrazol (BEY., CL.; BI.; vgl. a. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 112).

Äthylester $C_{18}H_{16}O_2N_2 = HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoylbrenztraubensäureäthylester mit Phenylhydrazin in Eisessig (BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2185). Bei der Einw. einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid auf die Natriumverbindung des α -Phenacyl-acetessigsäure-äthylesters in Alkohol unter Kühlung (BISCHLER, *B.* **25**, 3144). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 90° (BEY., CL.). Kp: 400° (BEY., CL.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in konz. Mineralsäuren (BEY., CL.).

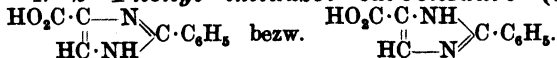
1-o-Tolyl-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = HC \text{---} C \cdot CO_2H$. *B.* Neben β -Oxo- α -o-tolylhydrazono-buttersäure und $C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$ 4-o-Toluolazo-1-o-tolyl-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) beim Eintragen einer o-Toluoldiazoniumchlorid-Lösung in eine alkoh. Lösung der Natriumverbindung des α -Phenacyl-acetessigsäure-äthylesters unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsgemisches mit heißer alkoholischer Natronlauge (BISCHLER, *B.* **26**, 1884). — Orange gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 170—171°. — Spaltet bei 190° Kohlendioxyd ab.

1-p-Tolyl-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = HC \text{---} C \cdot CO_2H$. *B.* Neben β -Oxo- α -p-tolylhydrazono-buttersäure beim Eintragen einer p-Toluoldiazoniumchlorid-Lösung in eine alkoh. Lösung der Natriumverbindung

des α -Phenacyl-acetessigsäure-äthylesters unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsgemisches mit heißer alkoholischer Natronlauge (BISCHLER, *B.* **26**, 1881). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 194—195°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester. Leicht löslich in Alkalilauge, Natriumcarbonat-Lösung und Ammoniak. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab.

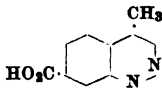
4 - Brom - 5 (bezw. 3) - phenyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5) $C_{10}H_7O_2N_2Br =$
 $BrC-CH_2-CO_2H$ bezw. $BrC=CH-CO_2H$. Diese Zusammensetzung und Formel
 $C_6H_5 \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{N}$ bezw. $C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{N}H$
 kommt der in Bd. X, S. 727 beschriebenen Verbindung $C_{10}H_7O_2N_2Br$ zu (vgl. v. AUWERS, CAUER, *A.* **470** [1929], 290, 303).

4. 2 - Phenyl - imidazol - carbonsäure - (4 bezw. 5) $C_{10}H_7O_2N_2 =$



1-[4-Sulfo-benzoldiazo]-2-phenyl-imidazol-carbonsäure-(4 oder 5) $C_{16}H_{11}O_5N_2S =$
 $HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown HC \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup NH \end{array} \begin{array}{c} \diagup N(N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \\ \diagdown HC \end{array}$ oder $HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup N(N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \\ \diagdown HC \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup NH \end{array}$. Eine
 Verbindung, der BURIAN, *B.* **37**, 703 diese Konstitution zuerteilt hat, ist als [Benzol-sulfonsäure-(1)]-4-azo-5 (bezw. 4)-[2-phenyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)], S. 235, aufzufassen.

5. 4 - Methyl - cinnolin - carbonsäure - (?) $C_{11}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Hydrochlorids der 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure in wäßr. Lösung mit Kaliumnitrit (WIDMAN, *B.* **17**, 723). — Tafeln oder rhomboedrische Krystalle (aus verdunstendem Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: ca. 230° (Zers.). Schwer löslich in warmem Wasser und siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren. Löslich in Alkalilauge.



2. Carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

1. 3 (bezw. 5) - Methyl - 5 (bezw. 3) - phenyl - pyrazol - carbonsäure - (4)
 $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$ $HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup NH \cdot \dot{N} \end{array}$ bezw. $HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \cdot \dot{N}H \end{array}$. *B.* Durch Kondensation von Benzoylacetessigester mit Hydrazinhydrat und Verseifen des Reaktionsprodukts (SJOELLEMA, *A.* **279**, 251). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 260—265°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und 3 (bezw. 5)-Methyl-5 (bezw. 3)-phenyl-pyrazol. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 5 (bezw. 3)-Phenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.4 bezw. 4.5). — $AgC_{11}H_9O_2N_2$. — $Ba(C_{11}H_9O_2N_2)_2$.

3 - Methyl - 1.5 - diphenyl - pyrazol - carbonsäure - (4) $C_{17}H_{14}O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N(C_6H_5) \cdot \dot{N} \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 313; Höchster Farbw., D. R. P. 33536; *Frdl.* **1**, 209; BENARY, *B.* **42**, 3924; vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm. 1). — Krystalle (aus Ligroin, Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure). F: 205° (K., BL.; H. F.; Bz.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (K., BL.), unlöslich in Wasser und verd. Säuren (K., BL.; H. F.), leicht löslich in Alkalilauge (K., BL.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240—260° in CO_2 und 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 187) (K., BL.; H. F.; vgl. K., D.). Gibt bei längerem Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung 1.5-Diphenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.4) (K., LAUBMANN, *B.* **22**, 175; vgl. K., D.). — $KC_{17}H_{13}O_2N_2$. Krystalle. Löslich in Wasser (K., BL.). — $AgC_{17}H_{13}O_2N_2$. Nadeln. F: 222° (K., BL.).

5 - Methyl - 1.3 - diphenyl - pyrazol - carbonsäure - (4) $C_{17}H_{14}O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 933; MINUNNI, *R. A. L.* [5] **14** II, 417; M., LAZZARINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 21) oder mit Natriumäthylat-Lösung (M., L.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 193—194° (Zers.) (M., L.), 194° (Zers.) (K., BL.). Leicht löslich

in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser (K., BL.). Leicht löslich in konz. Säuren und Alkalilauge (K., BL.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 187) (K., BL.; vgl. K., DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm. 1). Liefert bei längerem Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung 1.3-Diphenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(4.5) (K., D.).

3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Mischen von Benzoylacetessigester mit Phenylhydrazin (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 312; Höchster Farbw., D. R. P. 33536; *Frdl.* **1**, 209; KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm. 1). Beim Erwärmen von β -Methylimino- α -benzoyl-buttersäure-äthylester mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BENARY, *B.* **42**, 3924). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 121° (BE.), 121—122° (K., BL.; H. F.). Löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (K., BL.). Löslich in konz. Säuren, unlöslich in Alkalilauge (K., BL.).

5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzalacetessigester unter Kühlung (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 932; vgl. K., DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm. 1, 114). Beim Erhitzen von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Acetessigester in Gegenwart von Zinkchlorid auf 125—130° (MINUNNI, *R. A. L.* [5] **14** II, 417; M., LAZZARINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 20). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (M., L.), 110° (K., BL.). Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (K., BL.). Leicht löslich in konz. Säuren, unlöslich in Alkalilauge (K., BL.).

3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-nitril, 3-Methyl-1.5-diphenyl-4-cyan-pyrazol $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3 = \text{NC} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Kochen von α -Benzoylacetessigsäure-nitril oder von β -Benzimino- α -benzoyl-buttersäure-nitril mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 115, 117). — Blättchen (aus Alkohol). F: 189°. Sublimierbar. 100 cm³ absol. Alkohol lösen bei 20° ca. 0,086 g. Unlöslich in Alkalilauge und verd. Säuren, löslich in konz. Säuren.

1-Phenyl-3-methyl-5-[2-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KNORR, JÖDICKE, *B.* **18**, 2260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Leicht löslich in Alkalilauge, löslich in konz. Säuren. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-nitro-phenyl]-pyrazol (Bd. XXIII, S. 189). Beim Kochen mit Zinnchlorür-Lösung bildet sich die Verbindung $\text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Syst. No. 3878). — $\text{AgC}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Krystallinisch.

Äthylester $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Erwärmen von α -[2-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (K., J., *B.* **18**, 2260; vgl. K., DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm. 1; MINUNNI, *R. A. L.* [5] **14** II, 419). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) mit Äthyljodid im Rohr auf 130° (K., J.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146° (K., J.). Löslich in Chloroform, heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalilauge (K., J.). — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür-Lösung die Verbindung $\text{OC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Syst. No. 3878) (K., J.).

1-Phenyl-5-methyl-3-[3-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MINUNNI, *R. A. L.* [5] **14** II, 419; M., LAZZARINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 22). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln mit $\frac{1}{2}$ C_6H_5 (aus Benzol). F: 207—208° (Zers.) (M., L.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther und heißem Benzol, leicht in Chloroform und warmem Alkohol (M., L.).

Äthylester $C_{19}H_{17}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-benzaldehyd]-phenylhydrazon mit Acetessigester in Gegenwart von Zinkchlorid auf 130° bis 135° (M., R. A. L. [5] 14 II, 418; M., LAZZARINI, R. A. L. [5] 15 I, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105,5—106,5° (M., L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester (M., L.). Löslich in kalten konzentrierten Mineralsäuren (M., L.).

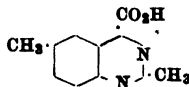
1-Phenyl-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = HO_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N}$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KNORR, JÖDICKE, B. 18, 2258). — Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Säuren, leicht löslich in Alkalilauge. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und 1-Phenyl-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol (Bd. XXIII, S. 189). Liefert bei der Einw. von heißer Zinnchlorür-Lösung 1-Phenyl-3-methyl-5-[4-amino-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3776).

1-Phenyl-5-methyl-3-[4-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = HO_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MINUNNI, R. A. L. [5] 14 II, 419; M., LAZZARINI, R. A. L. [5] 15 I, 23). — Nadeln mit $\frac{1}{2} C_6H_6$ (aus Benzol). F: 209,5—210° (Zers.) (M., L.). Fast unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in warmem Wasser, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Benzol, leicht in warmem Alkohol und in Aceton (M., L.).

1-Phenyl-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{17}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N}$. *B.* Beim Erwärmen von α -[4-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (KNORR, JÖDICKE, B. 18, 2257; vgl. K., DUDEN, B. 26, 113 Anm. 1; MINUNNI, R. A. L. [5] 14 II, 419). — Kristalle (aus Alkohol). F: 128° (K., J.). Löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkalilauge und verd. Säuren (K., J.).

1-Phenyl-5-methyl-3-[4-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{17}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Nitro-benzaldehyd]-phenylhydrazon mit Acetessigester in Gegenwart von Zinkchlorid auf 130—135° (MINUNNI, R. A. L. [5] 14 II, 418; M., LAZZARINI, R. A. L. [5] 15 I, 23). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108° (M., L.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in warmem Alkohol, kaltem Aceton und Chloroform (M., L.).

2. 2,6-Dimethyl-chinazolin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von N-Acetyl-5-methyl-isatinsäure (Bd. XIV, S. 655) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf höchstens 120°; man zerlegt es mit verd. Salzsäure (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 724, 725). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Wird im Kohlendioxyd-Strom bei 110—115° wasserfrei. F: 160—161° (Zers.). Fast unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Wasser und in Eisessig. Leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalilauge und warmer Soda-Lösung. — Liefert beim Destillieren auf den Schmelzpunkt 2,6-Dimethyl-chinazolin. Dieses entsteht auch bei der Destillation des Ammoniumsalzes mit Calciumoxyd. — $NH_4C_{11}H_9O_2N_2$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $AgC_{11}H_9O_2N_2 + 4H_2O$. Gelbe Prismen (aus ammoniakhaltigem Wasser). Wird bei 110—115° wasserfrei.

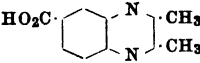


Methylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = N_2C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silber-salzes der 2,6-Dimethyl-chinazolin-carbonsäure-(4) mit Methyljodid auf dem Wasserbad (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 727). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{15}H_{16}O_2N_2 = N_2C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 727). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 71°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl$.

Amid $C_{11}H_{11}ON_2 = N_2C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2,6-Dimethyl-chinazolin-carbonsäure-(4)-äthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140° (BISCHLER,

MUNTENDAM, *B.* **28**, 729). Aus N-Acetyl-5-methyl-isatinsäure-amid beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120—130° (B., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Äther, Wasser, heißem Benzol und kaltem Alkohol.

3. 2,3-Dimethyl-chinoxalin-carbonsäure-(6) $C_{11}H_{10}O_2N_2$,  s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3,4-Diamino-benzoesäure und Diacetyl in siedender wäßriger Lösung (ZEHRA, *B.* **23**, 3629). — Nadeln (aus Alkohol). F: 257—260° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther und Benzol. Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure und Alkalicarbonat-Lösung. — $AgC_{11}H_9O_2N_2$ (bei 110°). Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

3. Carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2N_2$.

1. 3-Methyl-6-phenyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)
 $C_{12}H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3):N \\ | \\ H_2C \cdot C(C_6H_5):N \end{array}$

3-Methyl-6-phenyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester
 $C_{14}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot C(CH_3):N \\ | \\ H_2C \cdot C(C_6H_5):N \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von α -Phenacyl-acetessigsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel unter guter Kühlung oder in essigsaurer Lösung bei ca. 5—10° (BÜLOW, FILCHNER, *B.* **41**, 1888). — Blaßgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

2. 3-Methyl-6-phenyl-2.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)
 $C_{12}H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C:C(CH_3) \cdot NH \\ | \\ H_2C \cdot C(C_6H_5):N \end{array}$

3-Methyl-2.6-diphenyl-2.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4) $C_{18}H_{16}O_2N_2 = HO_2C \cdot C:C(CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$. Diese Konstitution wurde von BORSCHÉ, SPANNAGEL, *A.* **331**, 302, 310 der im folgenden beschriebenen Verbindung zugeschrieben, die aber von KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] **43** [1928], 1075, 1079, 1085 als 1-Anilino-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-

carbonsäure-(3) $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ erkannt worden ist. — *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (*B.*, *Sp.*, *A.* **331**, 302, 310). Beim Erhitzen von δ -Oxo- α -phenylhydrazono- α -phenyl-pentan- γ -carbonsäure-äthylester (*Bd.* XV, S. 369) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (*B.*, *Sp.*, *A.* **331**, 300, 302, 311). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185—186° (*B.*, *Sp.*).

3-Methyl-2.6-diphenyl-2.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester
 $C_{20}H_{20}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C:C(CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot C(C_6H_5):N \end{array}$. Zur Formulierung als 1-Anilino-2-methyl-

5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ vgl.

die Angaben bei der vorhergehenden Verbindung. — *B.* Aus δ -Oxo- α -phenylhydrazono- α -phenyl-pentan- γ -carbonsäure-äthylester beim Erhitzen für sich auf 160—170°, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder bei längerem Erhitzen in alkoh. Lösung (BORSCHÉ, SPANNAGEL, *A.* **331**, 301, 310). Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit alkoh. Salzsäure (*B.*, *Sp.*, *A.* **331**, 311). — Krystalle (aus Methanol). F: 114—116°. — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 5-Phenyl-pyrrol-dicarbon-säure-(2,3) (*Bd.* XXII, S. 170).

3-Methyl-6-phenyl-2.5-dihydro-pyridazin-dicarbon-säure-(2,4)-äthylester-(4)-amid-(2) $C_{15}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C:C(CH_3) \cdot N \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ H_2C \cdot C(C_6H_5):N \end{array}$. Die von BORSCHÉ, SPANNAGEL, *A.* **331**, 306, 312 so formulierte Verbindung ist als 1-Ureido-2-methyl-5-phenyl-

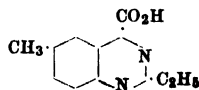
pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ aufzufassen (vgl. KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] **33** [1923], 59; **37** [1925], 130; vgl. ferner *Ergw.* *Bd.* XX/XXII,

S. 513). — *B.* Aus α -Phenacyl-acetessigsäure-äthylester und Semicarbazid in alkoholisch-essigsaurer Lösung (B., Sp., A. 331, 306, 312). — Nadeln (aus Alkohol). F: 254,5° (B., Sp.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Eisessig eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_6N_4$ [Nadeln; F: ca. 270° (Zers.)], die durch heiße Alkalilauge zu einer Säure $C_{15}H_{16}O_6N_4$ verseift wird (B., Sp.). Beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge entsteht eine bei 247–248° schmelzende Säure (B., Sp.). Verhalten beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd: B., Sp. Bei kurzem Kochen mit Anilin erhält man die folgende Verbindung (B., Sp.).

3-Methyl-6-phenyl-2,5-dihydro-pyridazin-dicarbonssäure-(2,4)-äthylester-(4)-anilid-(2) $C_{21}H_{21}O_5N_3 =$ $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C : C(CH_3) \cdot N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Ist als 1-[ω -Phenyl-ureido]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester

$HC \xrightarrow{\text{CO}_2 \cdot C_2H_5} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aufzufassen (vgl. die Angaben bei der vorhergehenden Verbindung). — *B.* Bei kurzem Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Anilin (BORSCHKE, SPANNAGEL, A. 331, 313). Aus α -Phenacyl-acetessigsäure-äthylester und 4-Phenyl-semicarbazid (B., Sp., A. 331, 314). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

2. 6-Methyl-2-äthyl-chinazolin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{13}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von N-Propionyl-5-methyl-isatinsäure (Bd. XIV, S. 655) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130°; man zerlegt es mit verd. Salzsäure (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 732). — Pulver. F: 154° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Benzol, kaltem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 6-Methyl-2-äthyl-chinazolin. Dieses bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Ammoniumsalzes. — $NH_4C_{12}H_{11}O_3N_2$. Nadeln. F: 146°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{12}H_{11}O_3N_2$. Blättchen (aus ammoniakhaltigem Wasser).



Methylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = N_2C_6H_3(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes der 6-Methyl-2-äthyl-chinazolin-carbonsäure-(4) mit Methyljodid am Rückflußkühler (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 733). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 30°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Amid $C_{12}H_{13}ON_2 = N_2C_6H_3(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Propionyl-5-methyl-isatinsäure-amid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 734). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser.

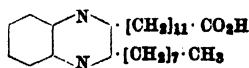
4. 3,5-Dimethyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazol $C_{13}H_{14}O_3N_2 =$

$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{CH_3} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [ms-Benzyl-acetylaceton]-o-carbonsäure mit Hydrazinhydrat in essigsaurer Lösung oder mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Alkohol (BÜLOW, DESENISS, B. 40, 188, 190, 191). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). Ist bei 100–110° wasserfrei. F (wasserfrei): 180°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazol $C_{19}H_{18}O_3N_2 =$

$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C \xrightarrow{CH_3} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [ms-Benzyl-acetylaceton]-o-carbonsäure mit Phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, DESENISS, B. 40, 188, 191). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217–218°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther.

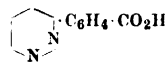
5. ω -[3-n-Octyl-chinoxaly]- (2) -laurinsäure $C_{38}H_{74}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Behenoxylsäure (Bd. III, S. 762) mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol



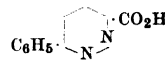
(SPIECKERMANN, B. 29, 812). — F: 45°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Unlöslich in Salzsäure, löslich in kalter verdünnter Soda-Lösung. — $2C_{38}H_{74}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb.

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.1. Carbonsäuren $C_{11}H_8O_2N_2$.

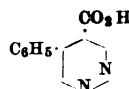
1. **4-[Pyridazyl-(3)]-benzoesäure** $C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-p-Tolyl-pyridazin mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (KATZENELLENBOGEN, *B.* 34, 3836). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 270°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, löslich in Äther, Ligroin und Essigester, sehr schwer löslich in Wasser. — $AgC_{11}H_7O_2N_2$. Niederschlag.



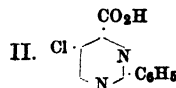
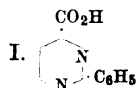
2. **6-Phenyl-pyridazin-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-6-phenyl-pyridazin mit 5%iger Salpetersäure im Rohr auf 150—160° (PAAL, DENCKS, *B.* 36, 494). — Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol. — Silbersalz. Blättchen.



3. **5-Phenyl-pyridazin-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Phenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(3,4) auf 125° (STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3130). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220° bis 221° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Löslich in kalten verdünnten Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen für sich oder mit Bariumcarbonat im Vakuum 4-Phenyl-pyridazin.

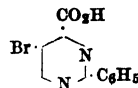


4. **2-Phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_8O_2N_2$, Formel I.



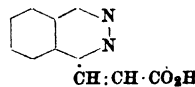
5. **Chlor-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_7O_2N_2Cl$, Formel II. *B.* Das Benzamidinsalz entsteht aus Mucoclorsäure (Bd. III, S. 727) und überschüssigem Benzamidin in Chloroform auf dem Wasserbad (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* 35, 3168). — Gelbliche Flocken. F: 164°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Wasser. Spaltet bei 170° Kohlendioxyd ab unter Bildung von 5-Chlor-2-phenyl-pyrimidin. — $Ba(C_{11}H_6O_2N_2Cl)_2$. Nadeln. — Benzamidinsalz $C_7H_8N_2 + C_{11}H_7O_2N_2Cl$. Nadeln (aus Wasser). F: 230—231°.

5. **Brom-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Benzamidinsalz entsteht aus Mucobromsäure und überschüssigem Benzamidin in Chloroform auf dem Wasserbad (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* 35, 3165). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159°. Zersetzt sich bei 165—170° in 5-Brom-2-phenyl-pyrimidin und Kohlendioxyd. Gibt beim Erhitzen mit-Ammoniak im Rohr auf 180—200° 5-Amino-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3776). — $Ba(C_{11}H_6O_2N_2Br)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Benzamidinsalz $C_7H_8N_2 + C_{11}H_7O_2N_2Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 228°. Schwer löslich in Wasser.

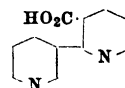


x. **Brom-[5-brom-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)]** $C_{11}H_6O_2N_2Br_2 = N_2C_{10}H_5Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) mit Brom in Chloroform im Rohr auf 100—110° (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* 35, 3166). — F: 148°.

5. **β -[Phthalazyl-(1)]-acrylsäure** $C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-phthalazin und methyl-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 3035). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Amylalkohol und heißem Eisessig. — $C_{11}H_8O_2N_2 + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich bei 218°. — $C_{11}H_8O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 166°. — $2C_{11}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Schmilzt nicht bis 270°. — Pikrat $C_{11}H_8O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle. F: 157—158° (Zers.).



6. **Dipyridyl-(2,3')-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Dipyridyl-(2,3')-dicarbonsäure-(3,2') auf ca. 195° (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 3, 597; vgl. SMITH, *Am. Soc.* 52 [1930], 401). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Wird bei 150° wasserfrei; F: 182,5° bis 184° (Sk., V.). Destilliert unter geringer Zersetzung (Sk., V.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (Sk., V.). Elektrische Leitfähigkeit in wäBr. Lösung bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 396. — Die wäBr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine gelbbraune Färbung (Sk., V.). Durch Einw. von Bromwasser entstehen rote Krystalle (Sk., V.). — $AgC_{11}H_7O_2N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (Sk., V.). — $Ca(C_{11}H_7O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (Sk., V.).



2. Carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2N_2$.

1. **5(bzw. 3) - Styryl - pyrazol - carbonsäure - (3 bzw. 5)** $C_{12}H_{10}O_2N_2 =$

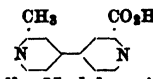
$$\begin{array}{ccc} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} & & \text{HC} \text{=C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | & \text{bzw.} & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} & & \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \end{array}$$

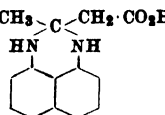
Hydrazid $C_{12}H_{12}ON_4 = N_2C_6H_5(\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. B. Aus Cinnamoylbrenztraubensäureäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* 95, 117). — Tafeln (aus Alkohol). F: 225—226°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol.

1 - Phenyl - 3 - styryl - pyrazol - carbonsäure - (5) - äthylester $C_{20}H_{18}O_2N_2 =$

$$\text{HC} \text{=C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$$

 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (SCHIFF, GIGLI, *B.* 31, 1309). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120°.

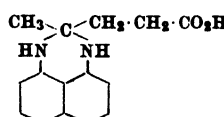
2. **2' - Methyl - dipyridyl - (4.4') - carbonsäure - (2)** $C_{12}H_{10}O_2N_2$, 
 s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten bei 14-tägigem Behandeln von 2.2' - Dimethyl-dipyridyl-(4.4') mit wäbr. Kaliumpermanganat-Lösung bei ca. 40° (HEUSER, STOEHR, *J. pr.* [2] 42, 438; 44, 404). — Hellgelbe Nadeln mit 5 H₂O (aus Wasser). F: 193° (Zers.) (H., St., *J. pr.* [2] 42, 439). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (H., St., *J. pr.* [2] 42, 439). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 180—190° Kohlendioxyd und (nicht näher beschriebenes) 2-Methyl-dipyridyl-(4.4') vom Schmelzpunkt 94° (H., St., *J. pr.* [2] 42, 439). — Gibt mit Ferrosulfat eine rotgelbe Färbung (H., St., *J. pr.* [2] 42, 439).

3. **[2 - Methyl - 2.3 - dihydro - perimidyl - (2)] - essigsäure** $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. 

Methylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_8 \langle \text{NH} \rangle \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B.

Beim Aufbewahren von Naphthylendiamin-(1.8) mit Acetessigsäuremethylester (SACHS, A. 365, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Zerfällt beim Erhitzen in Essigsäuremethylester und 2-Methyl-perimidin.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_8 \langle \text{NH} \rangle \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus Naphthylendiamin-(1.8) und Acetessigsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (SACHS, A. 365, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150—160° in Essigsäureäthylester und 2-Methyl-perimidin. — Sulfat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 260°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Oxalat. Krystalle (aus Wasser). F: 241°.

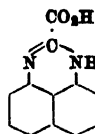
4. **β - [2 - Methyl - 2.3 - dihydro - perimidyl - (2)] - propionsäure** $C_{16}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. 

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2N_2 =$

$C_{10}H_8 \langle \text{NH} \rangle \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus Naphthylendiamin-(1.8) und Lävulinsäureäthylester in der Kälte (SACHS, A. 365, 162). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.1. Carbonsäuren $C_{12}H_8O_2N_2$.

1. **Perimidin - carbonsäure - (2)** $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten aus Naphthylendiamin-(1.8) beim Kochen mit überschüssiger Oxalsäure in wäbr. Lösung oder beim Schmelzen mit Oxalsäure (SACHS, A. 365, 71). Beim Kochen des Oxalats des Naphthylendiamins-(1.8) in wäbr. Lösung (S., A. 365, 71, 102). Bei 1—1½-stündigem Kochen von Perimidin-carbonsäure-(2)-äthylester mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (S., A. 365, 97). —



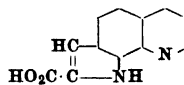
Gelbe, goldglänzende Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die alkal. Lösung zersetzt sich rasch. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr oder bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure sowie beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, entsteht Perimidin. Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 160—170° eine rote Verbindung, wahrscheinlich das oxalsäure Salz. — $C_{13}H_9O_2N_2 + HCl$. Rote Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren oder bei Einw. von Wasser.

Methylester $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei gelindem Kochen von Naphthylendiamin-(1.8) mit Oxalsäuredimethylester (SACHS, A. 365, 106). — Karmoisinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Besitzt ähnliche Eigenschaften wie der Äthylester.

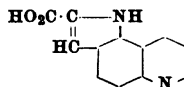
Äthylester $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Naphthylendiamin-(1.8) mit überschüssigem Oxalsäurediäthylester (MEYER, MÜLLER, B. 30, 776; SACHS, A. 365, 68; vgl. DE AGUIAR, B. 7, 313). Entsteht auch beim Kochen von Naphthylendiamin-(1.8) mit Oxalsäure-methyl-äthylester oder Oxalsäuremonoäthylester (S., A. 365, 107). — Zinnoberrote Nadeln (aus Chloroform). Löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser (MEY., MÜ.). — Zersetzt sich beim Erhitzen (MEY., MÜ.). Wird in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung an der Luft zu einem braunen Pulver oxydiert (S., A. 365, 96). Bei Einw. von Kaliumdichromat in saurer Lösung, von salpetriger Säure oder Salpetersäure entstehen dunkelgefärbte, amorphe Produkte (S., A. 365, 96). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Essigsäure 2-Oxymethyl-perimidin (MEY., MÜ.; S., A. 365, 108). Liefert bei 1—1½-stündigem Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure Perimidin-carbonsäure-(2), bei 24—36-stündigem Kochen mit verd. Salzsäure oder Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—160° Perimidin (S., A. 365, 97, 100). Beim Erhitzen mit Naphthylendiamin-(1.8) im Rohr auf 140—150° entsteht Dipirimidyl-(2.2') (Syst. No. 4033) (S., A. 365, 105). — Pikrat $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelviolette Krystalle. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung (S., A. 365, 97). — Saures Oxalat $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Rotbraune Krystalle. F: 248° (S., A. 365, 97).

Anilid $C_{13}H_{11}ON_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Perimidin-carbonsäure-(2)-äthylester mit überschüssigem Anilin auf 160° (SACHS, A. 365, 104). — Hellrote Krystalle (aus Alkohol oder Pyridin). F: 278°. Löslich in Alkaliläugen unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit anorganischen Säuren oder Eisessig entsteht Perimidin-carbonsäure-(2). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

2. [*Pyrolo - 3'.2' : 7.8 - chinolin*] - *carbonsäure* - (5')¹⁾ („o-Chinindol- α -carbonsäure“) $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Brenztraubensäure-[chinolyl-(8)-hydrazon] (Bd. XXII, S. 565) mit konz. Salzsäure (DUFYON, Soc. 59, 759). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 286° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

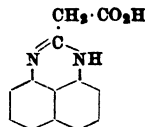


3. [*Pyrolo - 2'.3' : 5.6 - chinolin*] - *carbonsäure* - (5')¹⁾ („ana-Chinindol- α -carbonsäure“) $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Brenztraubensäure-[chinolyl-(5)-hydrazon] mit konz. Salzsäure (DUFYON, Soc. 61, 787). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 300°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.



2. [Perimidyl-(2)]-essigsäure $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

Methylester $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Naphthylendiamin-(1.8) mit Malonsäuredimethylester (SACHS, A. 365, 116). — F: 184°. — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure 2-Methyl-perimidin.

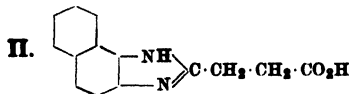
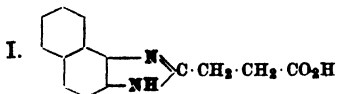


Äthylester $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Naphthylendiamin-(1.8) mit Malonsäurediäthylester (SACHS, A. 365, 115). — Schwefelgelbe Krystalle (aus 30%igem Alkohol). F: 152°. Sublimiert im Vakuum anscheinend unzersetzt. Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton. — Reagiert beim Behandeln mit Salzsäure wie der Methylester.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

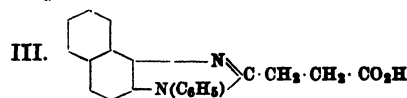
3. Carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

1. β -[Naphtho-1'.2':4.5-imidazyl-(2)]-propionsäure¹⁾ $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II.

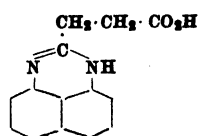


β -{1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazyl-(2)]}-propionsäure $C_{20}H_{16}O_2N_2$, Formel III.

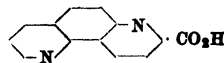
B. Beim Erhitzen von N¹-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (O. FISCHER, B. 27, 2774). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 180—181°. Schwer löslich in Äther. Die Lösung in Benzol fluoresciert blau. — $C_{20}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Äther-Alkohol). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser. — $AgC_{20}H_{16}O_2N_2$. Pulver.



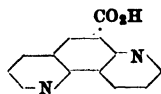
2. β -[Perimidyl-(2)]-propionsäure $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthylendiamin-(1.8) und Bernsteinsäureanhydrid in Toluol (SACHS, A. 365, 131). — Gelblichgrau. Löslich in Ammoniak. Schmilzt bei 253° unter Bildung von Succinoperinon (Bd. XXIV, S. 210).

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.1. Carbonsäuren $C_{13}H_8O_2N_2$.

1. 1.5-Phenanthrolin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 2-Methyl-1.5-phenanthrolin (Bd. XXIII, S. 238) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure (GERDEISEN, B. 22, 251). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser + wenig Salzsäure), die lufttrocken bei 208—209° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen 1.5-Phenanthrolin (Bd. XXIII, S. 227).



2. 1.5-Phenanthrolin-carbonsäure-(10) $C_{13}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 10-Methyl-1.5-phenanthrolin (Bd. XXIII, S. 238) mit Chromsäure in Eisessig-Schwefelsäure unter Kühlung (SKRAUP, O. FISCHER, M. 5, 527). — Nadeln. F: 277° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und in verd. Essigsäure, sehr schwer in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. — Liefert beim Destillieren mit wenig Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd 1.5-Phenanthrolin (Bd. XXIII, S. 227). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrosulfat keine Färbung. — $2Ca(C_{13}H_7O_2N_2)_2 + C_{13}H_8O_2N_2 + 10H_2O$. Nadeln.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_2N_2$.

1. 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus o-Phenylendiamin und o-Phthalaldehydsäure in heißem Alkohol (BISTRZYCKI, B. 23, 1044). Beim Kochen von N-[2-Amino-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 22) mit absol. Alkohol (ANDERLINI, G. 24 I, 145; vgl. THIELE, FALK, A. 347, 116, 128; B., FÄSSLER, Helv. 6 [1923], 519). Neben N,N'-o-Phenylen-di-phthalimid (Bd. XXI, S. 494) beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und o-Phenylendiamin in absolut-alkoholischer Lösung (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 41; vgl. THIELE, F.). Neben N,N'-o-Phenylen-di-phthalimid und N,N'-Bis-[2-amino-phenyl]-phthalamid (Bd. XIII, S. 22) bei gelindem Erwärmen von o-Phenylendiamin mit Phthalylchlorid (R. MEYER, JÄGER, A. 347, 51; vgl. THIELE, F.). Neben 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol (Bd. XXIV, S. 222) beim Behandeln der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2$ (Bd. XXIII, S. 252) mit Kaliumpermanganat in kalter verdünnter Schwefelsäure (THIELE, F.). Aus N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem Eisessig oder, neben 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol, bei der Reduktion mit Eisen in siedendem Eisessig (RUPE, THIESS, B. 42, 4290). Aus 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol durch Kochen mit Soda-Lösung, Alkalilaugen oder Säuren (TH., F.; RUPE, THIESS). — Schwach bitter schmeckende (MEYER, MAIER) Nadeln (aus Alkohol).

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

F: 278° (Zers.) (AND.), 277° (MEYER, MAIER; MEYER, JAEGER), 273° (THIELE, F.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (AND.), kaum in Wasser (THIELE, F.). Leicht löslich in Soda-Lösung, Ammoniak sowie in heißen verdünnten Mineralsäuren (THIELE, F.). — Geht beim Erhitzen auf 280—290° (THIELE, F.) sowie beim Kochen mit Acetanhydrid in 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol über (THIELE, F.; RUPE, THIESS).

Methylester $C_{15}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \Rightarrow C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen einer Suspension von 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol in Methanol mit einigen Tropfen Salzsäure (RUPE, THIESS, B. 42, 4292). — Nadeln. F: 188°. In Alkohol und Essigester schwerer löslich als der Äthylester (s. u.). — Geht bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol über. Starke Base.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \Rightarrow C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, THIESS, B. 42, 4292). Beim Kochen von 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THIELE, FALK, A. 347, 128; R., THIESS). Beim Kochen des Silbersalzes der 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure mit Äthyljodid in Benzol (R., THIESS). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigester). F: 163° (R., THIESS), 163—164° (THIELE, F.). Löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Essigester, Aceton, Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser (R., THIESS). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (THIELE, F.). Starke Base (R., THIESS). — Geht bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol über (R., THIESS). — $C_{16}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Prismen (R., THIESS). — $C_{16}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol, kaum in Wasser (R., THIESS). — $2C_{16}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Nadeln (R., THIESS; THIELE, F.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (R., THIESS).

Phenylhydrazid $C_{20}H_{16}ON_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \Rightarrow C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol mit Phenylhydrazin in Alkohol (RUPE, THIESS, B. 42, 4293). — Nadeln (aus Essigester). F: 244°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Essigester, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Chloroform. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol über.

2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-hydroxymethylat $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_2(OH)) \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \Rightarrow C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Das Jodid entsteht beim Lösen von 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol-jodmethylat in heißem Wasser (RUPE, THIESS, B. 42, 4294). Das Chlorid bezw. Bromid erhält man beim Eintragen von Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure in eine Lösung von 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylbetain in Soda (R., TH.). — Die Salze gehen beim Behandeln mit Acetanhydrid in die entsprechenden Salze des 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol-hydroxymethylats über. — Chlorid $C_{15}H_{13}O_3N_2 \cdot Cl$. B. Entsteht auch aus dem Jodid auf Zusatz von Salzsäure (R., TH.). Nadeln (aus Wasser). F: 272—274°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester. — Bromid $C_{15}H_{13}O_3N_2 \cdot Br$. Nadeln oder Säulen (aus Wasser). F: ca. 270°. Löslichkeit wie beim Chlorid. — Jodid $C_{15}H_{13}O_3N_2 \cdot I$. Gelbliche Würfel. F: 200—210°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig und Essigester, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Anhydrid, 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylbetain $C_{15}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_2^+) \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \Rightarrow C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O^-$. B. Beim Behandeln von 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-jodmethylat mit wäsr. Ammoniak oder Natriumacetat-Lösung (RUPE, THIESS, B. 42, 4296). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 280—281°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in Wasser, Essigester und Chloroform. Löst sich leicht in Alkalicarbonaten und -dicarbonaten; auf Zusatz von Salzsäure fällt 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-chlor-methylat aus. — Liefert beim Erhitzen auf 280—290° 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol (Bd. XXIV, S. 222). Beim Kochen mit Methanol und Jodwasserstoff erhält man 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylester-jodmethylat. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Jodwasserstoff 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol-jodmethylat.

2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylester-hydroxymethylat $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_2(OH)) \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \Rightarrow C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot I$. B. Beim Lösen von 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol-jodmethylat in warmem Methanol (RUPE, THIESS, B. 42, 4295). In überwiegender Menge neben 2-[N-Methyl-benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylester-N'-jodmethylat beim Erhitzen von 5,5 g 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol mit

4 g Methyljodid und 10 cm³ Methanol im Rohr auf 90—100° (R., TH.). Krystalle (aus Wasser). F: 147°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Löst sich leicht in kalter Salzsäure und fällt auf Zusatz von Soda unverändert aus.

2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-äthylester-hydroxymethylat $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}(\text{OH}) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{17}H_{17}O_3N_2 \cdot I$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, THIESS, B. 42, 4296). Prismen. F: 191°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in kalter Salzsäure.

2-[N-Methyl-benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylester-N'-hydroxymethylat $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}(\text{OH}) \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol mit 2 Mol Methyljodid und wenig Methanol im Rohr auf 120°, ferner beim Erhitzen von 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylester mit 2 Mol Methyljodid und wenig Methanol im Rohr auf 100° sowie bei der Einw. von Methyljodid auf 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-methylester-jodmethylat bei 100° (RUPE, THIESS, B. 42, 4295, 4300). Aus dem Jodid erhält man durch Behandeln mit Silberoxyd in Wasser die freie Base (R., TH.). — Farblos. F: 252°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Jodid $C_{17}H_{17}O_3N_2 \cdot I$. Prismen (aus wenig Wasser). F: 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform.

2-[N-Methyl-benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-äthylester-N'-hydroxymethylat $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}(\text{OH}) \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{18}H_{19}O_3N_2 \cdot I$. B. Beim Erhitzen von 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure-äthylester mit Methyljodid und Alkohol auf 90—100° (RUPE, THIESS, B. 42, 4296). Nadeln (aus Essigester), Säulen (aus Wasser). F: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform.

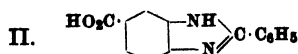
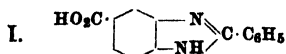
Farblose x-Nitro-{2-[benzimidazyl-(2)]-benzoesäure} $C_{14}H_9O_4N_3 = N_2C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Aus x-Nitro-[1(CO).2-benzoylen-benzimidazol] (F: 239°) (Bd. XXIV, S. 222) beim Erwärmen mit Alkalien (RUPE, THIESS, B. 42, 4301). — Farblose Nadeln. Schmilzt bei 280—300° unter Zersetzung. Löst sich in verd. Soda-Lösung mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Ausgangsmaterial.

Orangefarbene x-Nitro-{2-[benzimidazyl-(2)]-benzoesäure} $C_{14}H_9O_4N_3 = N_2C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Aus x-Nitro-[1(CO).2-benzoylen-benzimidazol] vom Schmelzpunkt 280° (Bd. XXIV, S. 222) beim Erwärmen mit Alkalien (RUPE, THIESS, B. 42, 4302). — Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich unter Verkohlungen bei 280—300°. Löst sich in Soda-Lösung mit orangebrauner bis roter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Ausgangsmaterial.

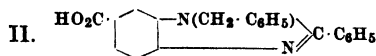
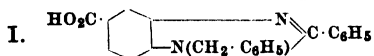
2. 4-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von 2-p-Tolyl-benzimidazol mit Kaliumdichromat in Eisessig-Schwefelsäure (HÜBNER, HANEMANN, B. 10, 1712; STODDARD, B. 11, 293; BRÜCKNER, A. 205, 118; HÜBNER, A. 210, 337). — Nadeln mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (aus Wasser), mit $2H_2O$ (aus Alkohol). F: 300° (HÜB.; vgl. St.; BR.). Sehr leicht löslich in Alkohol (HÜB.), fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (St.). — Das Silbersalz liefert bei der Destillation unter Luftabschluß 4.4'-Bis-[benzimidazyl-(2)]-benzophenon (Syst. No. 4129) (St.; BR.; HÜB.). — $KC_{14}H_9O_2N_2 + 7H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Äußerst leicht löslich (St.; BR.). — $AgC_{14}H_9O_2N_2$. Gallertartiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (St.; BR.; HÜB.). — $Ca(C_{14}H_9O_2N_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (St.; BR.; HÜB.). Leicht löslich in Wasser (HÜB.). — $Ba(C_{14}H_9O_2N_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $5H_2O$; wird bei 170° wasserfrei; ziemlich schwer löslich in Wasser (St.; BR.; HÜB.).

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz der 4-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure beim Erhitzen mit Äthyljodid (BRÜCKNER, A. 205, 121) auf 100° (HÜBNER, A. 210, 340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242—243° (STODDARD, B. 11, 296; BR.; HÜB.).

3. 2-Phenyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 bezw. 6) $C_{14}H_{10}O_2N_2$, Formel I bezw. II.

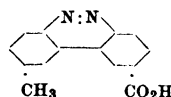


1-Benzyl-2-phenyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 oder 6) $C_{21}H_{16}O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei der Oxydation von 1-Benzyl-5(oder 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 241) mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (LADENBURG, *B.* 11,

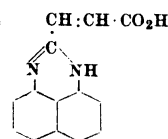


594; L., RÜGHEIMER, *B.* 11, 1656). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 253,5°—254,5° (L.). Sehr schwer löslich in Wasser und verd. Essigsäure, leicht in Alkalilaugen, ziemlich leicht in verd. Salzsäure (L.). — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° (L., R.). — $AgC_{21}H_{15}O_2N_2$ (bei 105—110°). Flockiger Niederschlag (L., R.). — $Ca(C_{21}H_{15}O_2N_2)_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (L., R.).

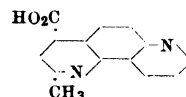
4. 6-Methyl-phenazon-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3,6-Dimethyl-phenazon (Bd. XXIII, S. 243) mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (MEYER, *B.* 26, 2241). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bis 290°. Leicht löslich in Alkalien und Erdalkalien.



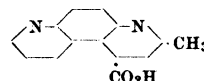
5. β -[Perimidyl-(2)]-acrylsäure $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1,8-Diamino-naphthalin und Maleinsäureanhydrid in Eisessig bei 30° (SACHS, *A.* 365, 132). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich von 210° ab. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in Ammoniak mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Lösen in siedendem Acetanhydrid Maleinoperinon (Bd. XXIV, S. 222).



6. 6-Methyl-1,5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 5-Amino-chinolin mit Brenztraubensäure und Paraldehyd in Alkohol (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* 33, 2934). — Orangerotes Pulver. *F.*: 309° bis 310° (unkorr.). Löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.



7. 2-Methyl-1,8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 6-Amino-chinolin mit Brenztraubensäure und Paraldehyd in Alkohol (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2926). — Intensiv rote Krystalle. *F.*: 205° (unkorr.). Schwer löslich in siedendem Eisessig. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren, Ammoniak und Alkalilaugen. — $NaC_{14}H_9O_2N_2$ (bei 110°). Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol + Äther). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{14}H_9O_2N_2)_2$. Grüner, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$. Gelbe Würfel (aus konz. Salzsäure). Leicht hydrolysisierbar. — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln (aus konz. Schwefelsäure). — $2C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Braune Krystalle (aus alkoholisch-salzsaurer Lösung). — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadeln (aus salzsaurer Lösung).



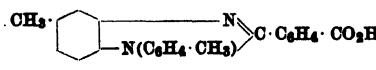
3. 2-[5(bzw. 6)-Methyl-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure $C_{15}H_{11}O_2N_2$, Formel III bzw. IV. *B.* Aus 3,4-Diamino-toluol und o-Phthalaldehydsäure in heißem Wasser



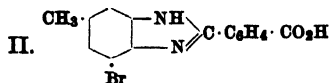
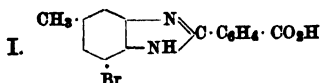
oder Alkohol (BISTRZYCKI, *B.* 23, 1043). Beim Kochen von N-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalamidsäure(?) (Bd. XIII, S. 160) mit Benzol (ANDERLINI, *G.* 24 I, 149; vgl. THIELE, FALK, *A.* 347, 116; B., FÄSSLER, *Helv.* 6 [1923], 519). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 258° (Zers.) (B.), 260—262° (CHAKRAVARTI, *C.* 1925 I, 518). Kaum löslich in Wasser, Chloroform, Aceton, Äther und Toluol, sehr schwer in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, Mineralsäuren, Alkalilaugen und Alkalicarbonaten (B.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 5(oder 6)-Methyl-1(CO)-2-benzoylen-benzimidazol (Bd. XXIV, S. 223) (B., CYBULSKI, *B.* 25, 1985).

Äthylester $C_{17}H_{13}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5(oder 6)-Methyl-1(CO)-2-benzoylen-benzimidazol mit Alkohol und einer Spur alkoh. Kalilauge (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* 25, 1989; vgl. RUPE, THIESS, *B.* 42, 4292; B., LECCO,

Helv. 4 [1921], 428). — Nadeln. Schmilzt bei 163—164° unter Gelbfärbung (B., C.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol. Besitzt basischen Charakter (B., C.).

2-[1-p-Tolyl-5-methyl-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure $C_{22}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.  *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-p-toluidino-toluol (Bd. XIII, S. 155) mit Phthalsäureanhydrid in Alkohol (O. FISCHER, JONAS, *B.* 27, 2780). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe. Leicht löslich in Alkalien.

2-[7-Brom-5-methyl-(bzw. 4-Brom-6-methyl)-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure $C_{15}H_{11}O_2N_2Br$, Formel I bzw. II. *B.* Aus 5-Brom-3,4-diamino-toluol und o-Phthalaldehyd-



säure in heißem Alkohol (BISTRZYCKI, *B.* 23, 1044). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 267° (B.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 7-Brom-5-methyl(oder 4-Brom-6-methyl)-1(CO).2-benzoylen-benzimidazol (Bd. XXIV, S. 223) (B., CYBULSKI, *B.* 25, 1986).

Äthylester $C_{17}H_{13}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 7-Brom-5-methyl(oder 4-Brom-6-methyl)-1(CO).2-benzoylen-benzimidazol mit Alkohol und einer Spur alkoh. Kalilauge (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* 25, 1989, 1990; vgl. RUPE, THIESS, *B.* 42, 4292; B., LECCO, *Helv.* 4 [1921], 428). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 137—139° (B., C.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol; besitzt basischen Charakter (B., C.).

4. 2-[3-Phenyl- Δ^1 -pyrazolinyll-(5)]-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_2N_2 =$
 $\begin{matrix} H_2C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot HC & \cdot & NH \cdot N \end{matrix}$

2-[1,3-Diphenyl- Δ^1 -pyrazolinyll-(5)]-benzoesäure $C_{22}H_{18}O_2N_2 =$
 $\begin{matrix} H_2C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot HC & \cdot & N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 3-Phenacyl-phthalid, Bd. XVII, S. 529.

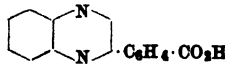
11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_2N_2$.

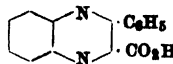
1. 4-Phenyl-chinazolin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-4-phenyl-chinazolin mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3092). — Gelbliche Mikrokristalle. — Beim Erhitzen auf 100—102° entsteht 4-Phenyl-chinazolin. Gibt mit Eisenchlorid einen gelben, mit Kupfernitrat einen blauen Niederschlag. — $AgC_{15}H_9O_2N_2$. Amorpher Niederschlag. Färbt sich am Licht gelb, in feuchtem Zustand schwarz.



2. 2-[Chinoxalyl-(2)]-benzoesäure $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1,2-Benzo-phenazinchinon-(3,4) beim Eindampfen der Lösung in 50%iger Natronlauge bis zum Auftreten organischer Dämpfe (O. FISCHER, SCHINDLER, *B.* 29, 2239, 2242). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 275° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen auf 320—350° 2-Phenyl-chinoxalin. — Ammoniumsalz. Krystalle. Verliert beim Trocknen Ammoniak. — Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Natronlauge.



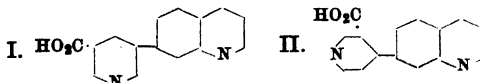
3. 3-Phenyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht beim Kochen von Benzoylglyoxyssäure-Äthylester mit salzsäurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat in verd. Alkohol; man verseift durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WAHL, *C. r.* 144, 214; *Bl.* [4] 1, 468). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 166—167°. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure.



Äthylester $C_{17}H_{19}O_2N_2 = N_2C_8H_4(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 65—66° (WAHL, *C. r.* 144, 214; *Bl.* [4] 1, 468). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe.

4. 5 (oder 4)-[Chinolyl-(7)]-pyridin-carbonsäure - (3) $C_{15}H_{10}O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei der Oxydation von Dichinolyl-(3.7' oder 4.7') mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, VAN LOO, *B.* 19, 2474). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

F.: 274—273° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Das Silbersalz liefert bei der trocknen Destillation 7-β (oder γ)-Pyridyl-chinolin. — $AgC_{18}H_{10}O_2N_2$. Krystallinisch. Unlöslich in warmem Wasser.



2. Carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

1. 4.5 (bezw. 3.4)-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) $C_{16}H_{12}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \text{---} \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} = \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot CO_2H$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{N}}$ bezw. $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} : N \cdot NH$

1.4.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{22}H_{16}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \text{---} \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot CO_2H$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{N}}$

B. Beim Behandeln von (nicht näher beschriebenem) Natriumdesylacetessigester (aus Desylbromid und Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung) mit Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (BISCHLER, *B.* 26, 1888). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). *F.*: 245° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, leichter in heißem Eisessig; schwer löslich in verd. Natronlauge und Soda-Lösung, leichter in heißem verdünntem Ammoniak und Kalilauge. — Liefert beim Schmelzen 1.4.5-Triphenyl-pyrazol.

2. 3.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{16}H_{12}O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \text{---} \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{N}}$

1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{22}H_{16}O_2N_2 =$
 $HO_2C \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \text{---} \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{N}}$

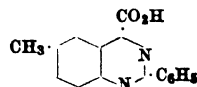
B. Beim Verseifen von 1.3.5-Triphenyl-4-cyan-pyrazol (s. u.) mit alkoh. Kalilauge im Rohr bei 160° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 153). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 238°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei längerem Kochen am Rückflußkühler 1.3.5-Triphenyl-pyrazol.

Nitril, 1.3.5-Triphenyl-4-cyan-pyrazol $C_{22}H_{16}N_2 =$
 $NC \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \text{---} \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} \cdot C_6H_5$ *B.*
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{C}} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\text{||}}{\underset{\text{||}}{N}}$

Bei längerem Kochen von Dibenzoylessigsäure-nitril (Bd. X, S. 831) mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol (SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 152). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Tribenzoylacetoneitril (Bd. X, S. 976) (S., *J. pr.* [2] 58, 157). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 189° (S., *J. pr.* [2] 58, 152). Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform; unlöslich in Kalilauge und heißer Salzsäure, unverändert löslich in konz. Schwefelsäure. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 160° zur Säure (s. o.) verseift. Gibt nach der Reduktion mit Natrium und Alkohol beim Behandeln mit Salzsäure und Eisenchlorid die KNORRsche Pyrazolinreaktion.

3. 6-Methyl-2-phenyl-chinazolin-carbonsäure-(4)

$C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 3-stündigem Erhitzen von N-Benzoyl-5-methyl-isatinsäure (Bd. XIV, S. 656) mit alkoh. Ammoniak auf 100—110° (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 736). — Pulver. *F.*: 155°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; schwer löslich in verd. Mineralsäuren. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 6-Methyl-2-phenyl-chinazolin. — $NH_4C_{16}H_{11}O_2N_2$. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 161°. — $AgC_{16}H_{11}O_2N_2$. Gelbes Pulver.

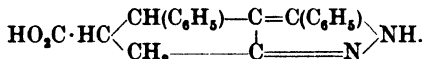


Äthylester $C_{18}H_{18}O_2N_2 = N_2C_8H_5(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der 6-Methyl-2-phenyl-chinazolin-carbonsäure-(4) mit Äthyljodid (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 737). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 121°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_2N_2 = N_2C_4H(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1307). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 91—92°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Amid $C_{17}H_{13}ON_2 = N_2C_4H(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diphenyl-5.6-dihydro-pyrazin mit Kaliumcyanid in 80%igem Alkohol (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1304). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 197—198°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser.

2. 5.3' - Diphenyl - {[cyclopenteno - (1')] - 1'2':3.4 - pyrazol} - carbon-säure - (4')¹⁾ $C_{19}H_{16}O_2N_2 = HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) - C - C(C_6H_5) \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{N} \end{array} \text{N}$ bzw.



2.5.3' (oder 1.5.3) - Triphenyl - {[cyclopenteno - (1')] - 1'2':3.4 - pyrazol} - carbon-säure - (4') - methylester $C_{26}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) - C - C(C_6H_5) \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{N} \end{array} \text{N}$ oder

$CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) - C - C(C_6H_5) \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{N} \end{array} \text{N} \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopentan-(4)-carbonsäure-(1)-methylester und Phenylhydrazin in Alkohol (STOBBE, WERDERMANN, *A.* **326**, 378). — Nadeln. *F.*: 149—150°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. Verharzt leicht in feuchtem Zustande. Gibt die KNORRsche Pyrazolinreaktion.

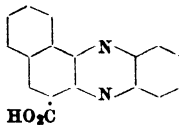
3. $\beta\beta$ - Bis - [2 - methyl - indolyl - (3)] - buttersäure $C_{22}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot CH_3 \begin{array}{c} \text{C}(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H) \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{NH} \end{array} C_6H_4$.

$\beta\beta$ - Bis - [2 - methyl - indolyl - (3)] - buttersäure - äthylester $C_{24}H_{26}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot CH_3 \begin{array}{c} \text{C}(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{NH} \end{array} C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-indol mit überschüssigem Acetessigester (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 261). — Blaßgelbes, amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). *F.*: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol und Xylol, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser.

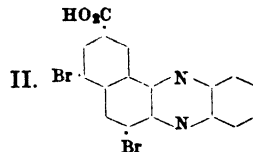
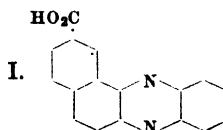
13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_{17}H_{10}O_2N_2$.

1. 1.2 - Benzo - phenazin - carbon-säure - (4) (Naphtho-phenazin-carbonsäure-(5)) $C_{17}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beigelinde beim Kochen von 4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit o-Phenyldiamin in Eisessig und Salzsäure (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4266). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). *F.*: 275—278°. Leicht löslich in siedendem Pyridin, schwer in Toluol und Eisessig, sehr schwer in Alkohol. — Gibt bei der Destillation 1.2-Benzo-phenazin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $NaC_{17}H_9O_2N_2$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



2. [Benzo - 1'2':1.2 - phenazin] - carbon-säure - (5')¹⁾ (Naphthophenazin-carbonsäure-(9)) $C_{17}H_{10}O_2N_2$, Formel I.



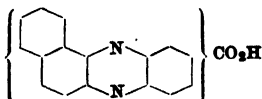
4.3' - Dibrom - [benzo - 1'2':1.2 - phenazin] - carbon-säure - (5') (5.7-Dibrom-naphthophenazin-carbonsäure-(9))

$C_{17}H_8O_2N_2Br_2$, Formel II. *B.* Aus 3.5-Dibrom-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7) und o-Phenyldiamin in Eisessig (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 136). — Schmutziggelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe, die nach einiger Zeit in Orange übergeht.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

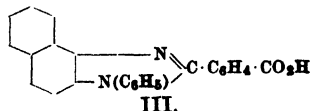
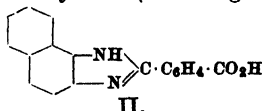
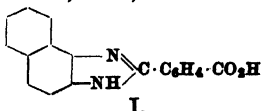
3. **1.2-Benzo-phenazin-carbonsäure-(x)** $C_{17}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, **x-Cyan-1.2-benzo-phenazin** $C_{17}H_9N_3 = N_2C_{16}H_9 \cdot CN$. B. Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der 1.2-Benzo-phenazin-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3707) mit Kaliumcyanid oder mit entwässertem Kaliumferrocyanid (BRUNNER, WITT, B. 20, 2662). — Blaßgelbe Krystalle (aus Cumol). F: 236—237°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr 1.2-Benzo-phenazin und Ameisensäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 220—230° entsteht neben den Spaltungsprodukten 1.2-Benzo-phenazin und Ameisensäure die nicht näher beschriebene 1.2-Benzo-phenazin-carbonsäure-(x) [Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser und den meisten anderen Lösungsmitteln; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht].



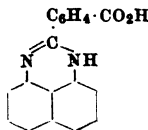
2. Carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_2N_2$.

1. **2-[Naphtho-1'2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure¹⁾** $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II. B. Aus Naphthylendiamin-(1.2) und Phthalaldehydsäure in Alkohol (BISTRZYCKI, B. 23, 1044). — Mikroskopische Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 280°.



2-**{1-Phenyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure** $C_{24}H_{16}O_2N_2$, Formel III. B. Beim Erhitzen von N^1 -Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) mit Phthalsäureanhydrid auf 150° (O. FISCHER, B. 27, 2774). — Prismen (aus Alkohol). F: 260°. Sehr schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol. — $Ca(C_{24}H_{16}O_2N_2)_2$, Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{24}H_{16}O_2N_2 + HCl$, Nadeln (aus Äther-Alkohol). — Pikrat $C_{24}H_{16}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$, Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Verpufft bei 260°. Fast unlöslich in Wasser.

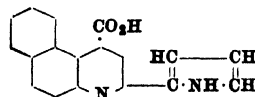
2. **2-[Perimidyl-(2)]-benzoesäure** $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthylendiamin-(1.8) und Phthalsäureanhydrid in heißem Wasser, Alkohol, Toluol oder anderen Lösungsmitteln (SACHS, A. 365, 124; BAYER & Co., D. R. P. 202354; C. 1908 II, 1396; *Frdl.* 9, 187). Aus Phthaloperinon-(10) (Bd. XXIV, S. 232) beim Kochen mit konz. Salzsäure (S.; B. & Co.). — Gelbe Flocken. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Ammoniak (S.; B. & Co.). — Beim Erhitzen auf ca. 185° entsteht Phthaloperinon-(10) (B. & Co.; S.).



x.x-Dichlor-2-[perimidyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_{10}H_6 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$. B. Aus technischem Dichlorphthalsäureanhydrid und Naphthylendiamin-(1.8) in Äther (SACHS, A. 365, 128). — Gelbrot. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 180° x.x-Dichlor-phthaloperinon-(10).

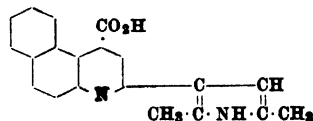
4(oder 5)-Nitro-2-[perimidyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_6 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Aus Naphthylendiamin-(1.8) und 4-Nitro-phthalsäureanhydrid in Äther (SACHS, A. 365, 127). — Gelbbrauner, nach dem Trocknen hellroter Niederschlag. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Pyridin und Ammoniak, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen auf 205° 12(oder 13)-Nitro-phthaloperinon-(10).

3. **2- α -Pyreryl-5.6-benzo-chnolin-carbonsäure-(4), 2- α -Pyreryl-5.6-benzo-cinchoninsäure** (α -[α -Pyreryl]- β -naphthocinchoninsäure¹⁾) $C_{18}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von α -Pyrrolaldehyd mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in absol. Alkohol (CRUSA, R. A. L. [5] 16 II, 203; G. 37 II, 543). — Gelb. Schwärzt sich bei 260° und schmilzt bei 300° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten, Ammoniak und Säuren.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. 2-[2,5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-5,6-benzochinolin-carbonsäure-(4), 2-[2,5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-5,6-benzocinchoninsäure („ α -[2,5-Dimethyl-pyrryl-(3)]- β -naphthocinchoninsäure“) $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.



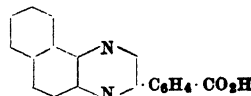
B. Beim Erwärmen von 2,5-Dimethyl-pyrryl-aldehyd-(3) mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in Alkohol (PLANCHER, PONTI, R. A. L. [5] 18 II, 472). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 267°. Fast unlöslich in Alkohol.

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_{19}H_{12}O_2N_2$.

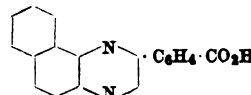
1. 2-[5,6-Benzo-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure

(„o-Carboxy- β -phenyl-naphthochinoxalin“) $C_{19}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1,2;5,6-Dibenzo-phenazinchinon-(3,4) (Bd. XXIV, S. 440) mit konz. Natronlauge und nachfolgenden Einengen der Lösung (O. FISCHER, SCHINDLER, B. 41, 394). — Nadeln. *F*: 246° (Zers.). Ist bei langsamem Erhitzen sublimierbar. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, Aceton und Acetanhydrid. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen 2-Phenyl-5,6-benzo-chinoxalin. — Natriumsalz. Fast farblose Nadeln (aus sehr verd. Natronlauge). Wird durch Wasser zum Teil hydrolytisch gespalten.



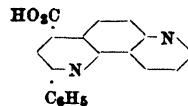
2. 2-[5,6-Benzo-chinoxalyl-(3)]-benzoesäure („o-Carb-

oxy- α -phenyl-naphthochinoxalin“) $C_{19}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1,2;7,8-Dibenzo-phenazinchinon-(3,4) (Bd. XXIV, S. 440) mit konz. Natronlauge und nachfolgenden Einengen der Lösung (O. FISCHER, SCHINDLER, B. 41, 392). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). Sublimiert teilweise unzersetzt und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Gibt bei der Destillation 3-Phenyl-5,6-benzo-chinoxalin.



3. 6-Phenyl-1,5-phenanthrolin-carbonsäure-(8)

$C_{21}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-chinolin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in absol. Alkohol (WILLGERODT, v. NEANDER, B. 33, 2928). — Gelbliche, mikrokristalline Nadeln (aus Eisessig). *F*: 353—355° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — Gibt bei der Destillation über Natronkalk 6-Phenyl-1,5-phenanthrolin. — $NaC_{21}H_{12}O_2N_2$. Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in konz. Natronlauge. — $Cu(C_{21}H_{12}O_2N_2)_2$. Grünliches, mikrokristallines Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{21}H_{12}O_2N_2$. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Mikrokristallinisch. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $C_{21}H_{12}O_2N_2 + 2H_2SO_4$. Rötliche Prismen. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $C_{21}H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $2C_{21}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; schwer löslich in Salzsäure.

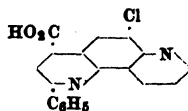


Methylester $C_{21}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{17}H_{10}(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Säure (s. o.) mit Methyljodid (WILLGERODT, v. NEANDER, B. 33, 2930). — Mikrokristallinisches Pulver (aus Alkohol). *F*: 158° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

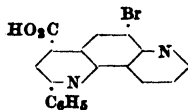
Äthylester $C_{23}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{19}H_{12}(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (WILLGERODT, v. NEANDER, B. 33, 2930). — Mikrokristallinisches Pulver (aus Alkohol oder Äther). *F*: 116° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Monohydroxymethylat des Methylesters $C_{22}H_{16}O_3N_2 = NC_{17}H_{10}(C_6H_5)(CO_2 \cdot CH_2)N(CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{16}O_3N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 6-Phenyl-1,5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) mit überschüssigem Methyljodid (WILLGERODT, v. NEANDER, B. 33, 2930). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 262° (unkorr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

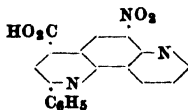
10 - Chlor - 6 - phenyl - 1.5 - phenanthrolin - carbonsäure - (8)
 $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Umsetzung von diazotierter 10-Amino-6-phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3776) mit Kupferchlorür (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* 33, 2931). — Hellbraunes, mikrokristallinisches Pulver (aus Alkohol). *F.*: 278° (unkorr.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Eisessig.



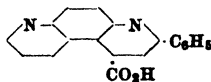
10 - Brom - 6 - phenyl - 1.5 - phenanthrolin - carbonsäure - (8)
 $C_{19}H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 8-Brom-5-amino-chinolin mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in Alkohol (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* 33, 2932). Bei der Umsetzung von diazotierter 10-Amino-6-phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3776) mit Kupferbromür (W., v. N.). — Hellbraunes Pulver (aus Alkohol). *F.*: 286—289° (unkorr.). Unlöslich in Wasser und Äther.



10 - Nitro - 6 - phenyl - 1.5 - phenanthrolin - carbonsäure - (8)
 $C_{19}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) und roter rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* 33, 2930). — Hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver (aus Eisessig). *F.*: 285° (unkorr.). — Gibt bei der Destillation über Natronkalk 10-Nitro-6-phenyl-1.5-phenanthrolin.



4. 2 - Phenyl - 1.8 - phenanthrolin - carbonsäure - (4)
 $C_{19}H_{11}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 6-Amino-chinolin mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in absol. Alkohol (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2918). — Gelbliches, mikrokristallinisches Pulver. *F.*: 290° (unkorr.). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge 1.8-Phenanthrolin-dicarbonsäure-(2.4) (S. 177). Bei der Destillation des Natriumsalzes über Natronkalk entsteht 2-Phenyl-1.8-phenanthrolin. — $NaC_{19}H_{11}O_2N_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $KC_{19}H_{11}O_2N_2$. Hygroskopische Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2$. Gelblichgrüner, amorpher Niederschlag. — $AgC_{19}H_{11}O_2N_2$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2$. Nadeln. — $C_{19}H_{11}O_2N_2 + 2H_2SO_4$. Rosa Würfel. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $C_{19}H_{11}O_2N_2 + 2HNO_3$. Gelbe Blättchen. Wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolytisch gespalten. — $2C_{19}H_{11}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Brauner, kristallinischer Niederschlag.

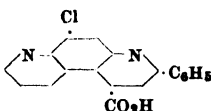


Methylester $C_{20}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Säure (s. o.) mit Methyljodid (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2920). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 158° (unkorr.).

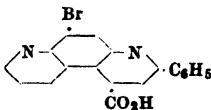
Äthylester $C_{21}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2920). — Nadeln (aus Alkohol-Äther). *F.*: 146° (unkorr.).

Monohydroxyäthylat des Äthylesters $C_{23}H_{18}O_3N_2 = NC_{12}H_6(C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{18}O_3N_2 \cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen des Äthylesters mit Äthyljodid im Rohr (W., J., *B.* 33, 2920). Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 225° (unkorr.).

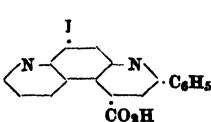
9 - Chlor - 2 - phenyl - 1.8 - phenanthrolin - carbonsäure - (4)
 $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Umsetzung von diazotierter 9-Amino-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3776) mit Kupferchlorür (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2921). — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 289° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol. Färbt sich nach einiger Zeit dunkler.



9 - Brom - 2 - phenyl - 1.8 - phenanthrolin - carbonsäure - (4)
 $C_{19}H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenen) 8-Brom-6-amino-chinolin beim Kochen mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in absol. Alkohol (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2923). Bei der Umsetzung von diazotierter 9-Amino-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3776) mit Kupferbromür (W., J.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 283° (unkorr.). Löslich in heißem Alkohol.

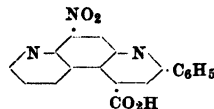


9 - Jod - 2 - phenyl - 1.8 - phenanthrolin - carbonsäure - (4)
 $C_{19}H_{11}O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Umsetzung von diazotierter 9-Amino-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) mit Kaliumjodid (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2922). — Gelbliches, mikrokristallinisches Pulver. *F.*: 272° (unkorr.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in anderen indifferenten Lösungsmitteln.

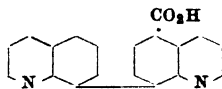


9 - Nitro - 2 - phenyl - 1.8 - phenanthrolin - carbonsäure - (4)

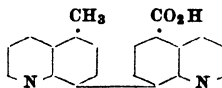
$C_{19}H_{11}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2920). — Hellgelbe Mikrokristalle. *F.*: 310° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln. — Gibt bei der Destillation über Natronkalk 9-Nitro-2-phenyl-1.8-phenanthrolin.

**5. Dichinoly - (8.8') - carbonsäure - (5)**

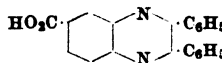
$C_{19}H_{13}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 5-Methyl-dichinoly-(8.8') mit Chromtrioxyd in 50%iger Schwefelsäure (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 42, 645). Bei der trocknen Destillation von Dichinoly-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5') (S. 180) unter vermindertem Druck (J., N.). — Mikrokristalle. *F.*: 310—312°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilaugen und starken Säuren. — $NH_4C_{19}H_{11}O_4N_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Ammoniak. Gibt im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur $2H_2O$ ab. — $Ba(C_{19}H_{11}O_4N_2)_2 + 11H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**2. 5' - Methyl - dichinoly - (8.8') - carbonsäure - (5)**

$C_{20}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 5.5'-Dimethyl-dichinoly-(8.8') mit Chromtrioxyd in ca. 30%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 42, 638). — Mikrokristallinische Nadeln. *F.*: 331—332° (Zers.). Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 5-Methyl-dichinoly-(8.8'). Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure entsteht Dichinoly-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5') (S. 180). — $NH_4C_{20}H_{12}O_4N_2 + 3H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert beim Trocknen an der Luft sowie beim Kochen der wäßr. Lösung Ammoniak. — $KC_{20}H_{12}O_4N_2 + 5H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{20}H_{12}O_4N_2)_2 + 12H_2O$. Säulen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{14}O_4N_2 + 2HCl + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{14}O_4N_2 + 2HNO_3$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.****2.3 - Diphenyl - chinoxalin - carbonsäure - (6)**

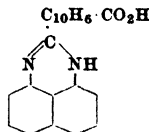
$C_{21}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Diamino-benzoesäure und Benzil in heißem Eisessig (ZEHR, *B.* 23, 3627). — Gelbliche Plättchen oder Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). *F.*: 288°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. — $Ba(C_{21}H_{13}O_2N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Wasser.



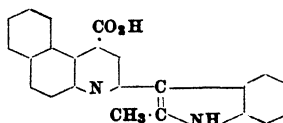
Äthylester $C_{23}H_{18}O_2N_2 = N_2C_6H_5(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der freien Säure und alkoh. Salzsäure (ZEHR, *B.* 23, 3628). — Gelbstichige Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 151°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol.

16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2N_2$.**1. 8 - [Perimidyl - (2)] - naphthoesäure - (1)**

$C_{22}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Naphthaloperinon (Bd. XXIV, S. 238) mit alkoh. Kalilauge (SACHS, *A.* 365, 131). — Brauner Niederschlag. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Pyridin und Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit Eisessig Naphthaloperinon.

**2. 2 - [2 - Methyl - indolyl - (3)] - 5.6 - benzo - chinolin - carbonsäure - (4), 2 - [2 - Methyl - indolyl - (3)] - 5.6 - benzo - cinchoninsäure (,α - [2 - Methyl - indolyl - (3)] - β - naphtho - cinchoninsäure“)**

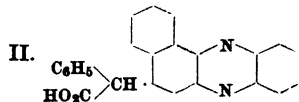
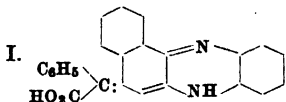
$C_{22}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von



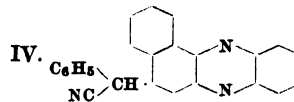
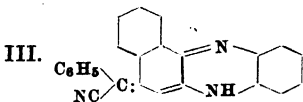
2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure (PLANCHER, PONTI, R. A. L. [5] 16 I, 133). — F: ca. 270°. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht (nicht näher beschriebenes) 2-[2-Methyl-indolyl-(3)]-5.6-benzo-chinolin, das ein charakteristisches Dichromat gibt.

17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_2N_2$.

3-[Phenyl-carboxy-methylen]-3.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin bzw. 3-[Phenyl-carboxy-methyl]-1.2-benzo-phenazin $C_{24}H_{16}O_2N_2$, Formel I bzw. II.

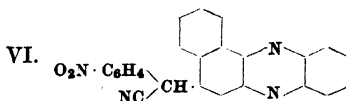
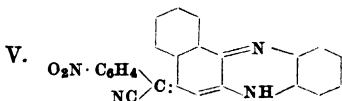


3-[Phenyl-cyan-methylen]-3.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin bzw. 3-[Phenyl-cyan-methyl]-1.2-benzo-phenazin $C_{24}H_{15}N_3$, Formel III bzw. IV.



bezw. IV. B. Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methid]-(4) (Bd. X, S. 978) mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (SACHS, CRAVERI, B. 38, 3693). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 228°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbordeaux-roter, in alkoh. Alkalilauge mit grüner Farbe.

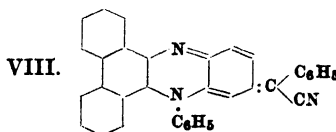
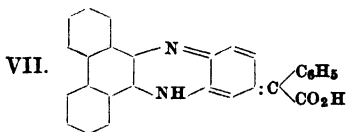
3-[(4-Nitro-phenyl)-cyan-methylen]-3.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin bzw. 3-[(4-Nitro-phenyl)-cyan-methyl]-1.2-benzo-phenazin $C_{24}H_{14}O_2N_4$, Formel V bzw. VI.



B. Beider Kondensation von 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[(4-nitro-phenyl)-cyan-methid]-(4) (Bd. X, S. 979) mit o-Phenylendiamin (SACHS, CRAVERI, B. 38, 3694). — Grüngelbe Stäbchen (aus Eisessig). F: 212–214°. Löst sich in alkoh. Alkalilauge mit blauer Farbe.

18. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_2N_2$.

6-[Phenyl-carboxy-methylen]-6.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{28}H_{18}O_2N_2$, Formel VII.



10-Phenyl-6-[phenyl-cyan-methylen]-6.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{34}H_{21}N_3$, Formel VIII. B. Beim Kochen von Flavindulinumbromid (Bd. XXIII, S. 327) mit Benzyleyanid in alkoh. Natronlauge (SACHS, BARGELLINI, B. 38, 1744). — Dunkelgrüne Krystalle. F: 240–241°. Löst sich in heißem Alkohol mit blaugrüner, in Eisessig mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird auf Zusatz von Wasser grün.

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

1. Diazomethandicarbonsäure, Diazomalonsäure $C_3H_2O_4N_2 = \begin{matrix} N \\ \parallel \\ N \end{matrix} > C(CO_2H)_2$.

Zur Konstitution vgl. DIMROTH, A. 373 [1910], 342 und die Anmerkung bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Diazomalonsäure - diäthylester, Diazomalonester $C_7H_{10}O_4N_2 = (N_2)C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Behandeln von Aminomalonsäurediäthylester mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (NERESHEIMER, Dissertation [München 1908], S. 42; vgl. PILOTY, N., B. 39, 516). Aus Mesoxalsäure-diäthylester-hydraxon (Ergw. Bd. III/IV, S. 268) bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in warmem Wasser (N.). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei Eiskühlung zu gelblichen Nadeln, die bei Zimmertemperatur wieder schmelzen (N.). Kp_{12} : 105° (N.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (N.). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff Mesoxalsäure-diäthylester-hydraxon zurück (N.). Gibt bei der Einw. von konzentriertem wäbrigem Ammoniak Diazomalonsäure-äthylester-amid (N.; vgl. P., N.). Wird von alkoh. oder äther. Jod-Lösung nur langsam angegriffen (P., N.).

Diazomalonsäure-monoanilid $C_9H_7O_3N_3 = (N_2)C(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch Umlagerung von 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) (bezw. 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4); Syst. No. 3939) in Äther (DIMROTH, B. 35, 4051, 4053). — Blaßgelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 111–112° (Zers.) (D., B. 35, 4051). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (D., B. 35, 4052). — Liefert beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd, Stickstoff, Glykolsäure-anilid und eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_4N_4$ (s. u.) (D., A. 335, 90, 91). Beim Kochen mit Methanol bilden sich Kohlendioxyd, Stickstoff, Methoxy-essigsäure-anilid und die Verbindung $C_{17}H_{14}O_4N_4$ (D., A. 335, 91, 92). Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure entsteht Chloressigsäure-anilid (D., B. 35, 4052; A. 335, 93). Wird durch verd. Natronlauge in das Dinatriumsalz der 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) übergeführt (D., A. 335, 74 Anm.).

Verbindung $C_{17}H_{14}O_4N_4$. B. Aus Diazomalonsäure-monoanilid beim Kochen mit Wasser oder Methanol (DIMROTH, A. 335, 91, 92). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung Glykolsäure-anilid und das Natriumsalz des 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylesters.

Diazomalonsäure - mono - [4 - brom - anilid] $C_9H_6O_3N_3Br = (N_2)C(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. B. Durch Umlagerung von 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) in Äther (DIMROTH, A. 338, 172). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei ca. 130° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Lagert sich beim Behandeln mit überschüssiger Natronlauge in 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) um. Gibt beim Kochen mit Wasser Glykolsäure-[4-brom-anilid].

Diazomalonsäure - mono - p - toluidid $C_{10}H_9O_3N_3 = (N_2)C(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Durch Umlagerung von 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) in Äther (DIMROTH, A. 338, 163). — Hellgelbe Krystalle. Sintert bei ca. 120° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Lagert sich beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge in 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) um. Gibt beim Kochen mit Wasser Glykolsäure-p-toluidid.

Diazomalonsäure-methylester-methylamid $C_5H_7O_3N_3 = (N_2)C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. B. Aus 1-Methyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester beim Schmelzen (DIMROTH, A. 364, 223). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 75°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Wird durch Natriumäthylat-Lösung sofort in 1-Methyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester umgelagert. Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid 1-Methyl-5-chlor-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester.

Diazomalonsäure-methylester-anilid $C_{10}H_9O_3N_3 = (N_2)C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester mit Wasser (DIMROTH, B. 35, 4049, 4050; A. 335, 29). — Gelbe (D., A. 335, 36 Anm.) Prismen (aus Äther), Rhomboeder (aus Ligroin). F: 82–83° (D., B. 35, 4049). Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (D., B. 35, 4049) und verd. Soda-Lösung (D., A. 335, 30). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol-

carbonsäure-(4)-methylester (D., A. 364, 212). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unterhalb 0° bildet sich Diazomalonsäure-methylester-[2,4-dinitro-anilid] (D., AICKELIN, B. 39, 4391). Wird bei längerem Aufbewahren oder beim Kochen mit Natronlauge unter Umlagerung und Verseifung in 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) übergeführt (D., B. 35, 4049, 4051; vgl. a. D., A. 335, 3). Geht beim Kochen mit Alkohol zum Teil in 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester über (D., B. 35, 4050); beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung bildet sich das Natriumsalz dieses Esters (D., B. 35, 4049; A. 335, 30, 60). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung Diazomalonsäure-methylester-anilid \rightleftharpoons 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester in organischen Lösungsmitteln: D., A. 335, 6. Liefert beim Schmelzen mit Phenylhydrazin unterhalb 140° das Phenylhydrazinsalz des 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylesters (D., A. 335, 67). — Verbindung mit o-Tolidin $2C_{10}H_7O_3N_3 + C_{14}H_{11}N_3$. B. Aus 2 Mol Diazomalonsäure-methylester-anilid und 1 Mol o-Tolidin in Alkohol (D., A. 335, 71). Aus dem o-Tolidinsalz des 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylesters beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder Kochen mit Alkohol (D., A. 335, 71, 72). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119° ; schwer löslich in Äther, Ligroin und kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol (D., A. 335, 71, 72). Wird durch verd. Salzsäure in o-Tolidin und Diazomalonsäure-methylester-anilid zerlegt (D., A. 335, 72). Ist gegen Soda-Lösung beständig (D., A. 335, 72).

Diazomalonsäure-methylester - [2,4-dinitro-anilid] $C_{10}H_7O_7N_5 = (N_3)C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Beim Behandeln von Diazomalonsäure-methylester-anilid mit rauchender Salpetersäure unterhalb 0° (DIMROTH, AICKELIN, B. 39, 4391). — Nadeln (aus Eisessig). F: 195° . Leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Alkohol. — Verpufft in der Flamme. Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° 1.2.3-Triazolon-(5 bzw. 4)-carbonsäure-(4 bzw. 5)-methylester und 2,4-Dinitro-anilin.

Diazomalonsäure-äthylester-amid $C_8H_9O_3N_3 = (N_3)C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Diazomalonsäure-diäthylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (NERESHEIMER, Dissertation [München 1908], S. 52; vgl. PILORY, N., B. 39, 517). — Prismen (aus Alkohol). F: 143° (N.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und warmem Äther (N.).

Diazomalonsäure-äthylester-anilid $C_{11}H_{11}O_3N_3 = (N_3)C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester durch Kochen mit Wasser (DIMROTH, B. 35, 4051). — Bläßgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: $73-74^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Natronlauge.

Diazomalonsäure - äthylester - [4-brom-anilid] $C_{11}H_{10}O_3N_3Br = (N_3)C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester durch Schmelzen unter Wasser (DIMROTH, A. 338, 166). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: $138,5^\circ$. Löslich in 270 Tln. absol. Alkohol von 17° und in ca. 10 Tln. heißem Alkohol. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und kalter Alkalilauge. Verbindet sich nicht mit o-Tolidin. — Liefert beim Behandeln mit siedender Natronlauge 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4), mit Natriumäthylat-Lösung den Äthylester dieser Säure. Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion Diazomalonsäure-äthylester-[4-brom-anilid] \rightleftharpoons 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester in organischen Lösungsmitteln: D., A. 338, 177.

Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = (N_3)C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester durch Schmelzen unter Wasser (DIMROTH, A. 338, 154). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: $98-99^\circ$. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, verd. Soda-Lösung und Natronlauge. Verbindet sich nicht mit o-Tolidin. — Geht beim Kochen mit Natronlauge in 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4), beim Eintragen in Natriumäthylat-Lösung in den Äthylester dieser Säure über. Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid \rightleftharpoons 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester in organischen Lösungsmitteln: D., A. 338, 177.

2. Diazobernsteinsäure $C_4H_4O_4N_2 = \begin{matrix} N \\ \parallel \\ N \end{matrix} > C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, Bd. XXIII, S. 25.

Diazobernsteinsäure-dimethylester $C_6H_8O_4N_2 = (N_3)C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von salzsaurem [L-Asparaginsäure]-dimethylester mit Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung (CURTIUS, KOCH, B. 18, 1294; J. pr. [2] 38, 474; vgl. DARAP-

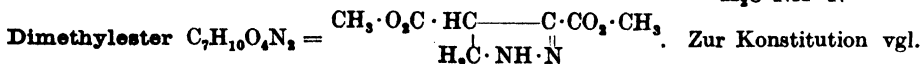
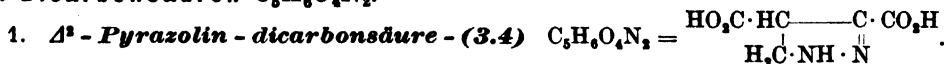
SKY, *B.* **43** [1910], 1108; **46** [1913], 220). — Nicht rein erhaltenes, dunkelgelbes Öl. — Liefert bei längerem Aufbewahren oder schneller beim Erhitzen unter Stickstoff-Entwicklung hauptsächlich den höherschmelzenden Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5)-tetramethylester (C., KOCH, *B.* **18**, 1299; C., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 53; vgl. D., *B.* **43**, 1099, 1100; **45** [1912], 799; **46**, 219; v. AUWERS, KÖNIG, *A.* **496** [1932], 39, 40). Entfärbt Jod unter Stickstoff-Entwicklung (C., KOCH, *B.* **18**, 1296). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Stickstoff und Fumarsäure-dimethylester (C., KOCH, *B.* **18**, 1296; *J. pr.* [2] **38**, 477). Gibt bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° α -Diazobernsteinsäure- α' -methylester- α -amid (C., KOCH, *B.* **19**, 2460; *J. pr.* [2] **38**, 475).

Diazobernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{12}O_4N_2 = (N_2)C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem [l-Asparaginsäure]-diäthylester mit Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung (CURTIUS, KOCH, *B.* **18**, 1294; *J. pr.* [2] **38**, 474; C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 562; C., MÜLLER, *B.* **37**, 1265). — Goldgelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck bei 120–150° stürmisch (C., L.; C., M.). D_4^{20} : 1,132; n_D^{20} : 1,4615 (C., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Ammoniak und Asparaginsäure-diäthylester (C., K., *B.* **19**, 2460; *J. pr.* [2] **38**, 485; C., *J. pr.* [2] **39**, 111). Entfärbt Jod unter Stickstoff-Entwicklung (C., K., *B.* **18**, 1296; C., M.; vgl. a. C., L.). Wird durch starke Schwefelsäure unter Bildung von Stickstoff zersetzt (C., M.). Liefert bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° α -Diazobernsteinsäure- α' -äthylester- α -amid (C., K., *B.* **18**, 1297; *J. pr.* [2] **38**, 475; C., L.; C., M.).

α -Diazobernsteinsäure- α' -methylester- α -amid $C_6H_7O_3N_3 = (N_2)C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Diazobernsteinsäure-dimethylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° (CURTIUS, KOCH, *B.* **19**, 2460; *J. pr.* [2] **38**, 475). — Goldgelbe Prismen (aus Äther oder Alkohol). F : 84° (Zers.) (C., K., *B.* **19**, 2460; *J. pr.* [2] **38**, 476). Ziemlich schwer löslich in kaltem Äther und kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (C., K., *J. pr.* [2] **38**, 476). — Verpufft bei schnellem Erhitzen (C., K., *J. pr.* [2] **38**, 476). Wird durch siedendes Wasser nicht verändert (C., K., *J. pr.* [2] **38**, 476). Liefert bei der Einw. von schwefelsäurehaltigem Wasser Fumaramidsäure-methylester und dl- α -Malamidsäure-methylester (C., K., *B.* **19**, 2461; *J. pr.* [2] **38**, 479, 481; vgl. indessen LUTZ, *C.* **1900** II, 1611; *B.* **35**, 2462). Beim Erhitzen mit Benzoesäure auf 140–150° bildet sich Benzoyl-dl- α -malamidsäure-methylester (C., K., *B.* **19**, 2462; *J. pr.* [2] **38**, 483).

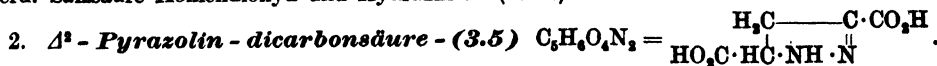
α -Diazobernsteinsäure- α' -äthylester- α -amid $C_6H_7O_3N_3 = (N_2)C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diazobernsteinsäure-diäthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° (CURTIUS, KOCH, *B.* **18**, 1298; *J. pr.* [2] **38**, 475; C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564; C., MÜLLER, *B.* **37**, 1265). — Gelbe Prismen (aus Äther). F : 110–112° (Zers.) (C., K., *B.* **18**, 1298; *J. pr.* [2] **38**, 476). Schwer löslich in kaltem Äther und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol (C., K., *B.* **18**, 1298; *J. pr.* [2] **38**, 476). — Verpufft bei raschem Erhitzen (C., K., *B.* **18**, 1298; *J. pr.* [2] **38**, 476). Reduziert Silber-Lösung und Kupferacetat-Lösung, aber nicht FEHLINGSche Lösung (C., K., *B.* **18**, 1299). Liefert bei der Einw. von Jod in Äther. Lösung asymm. Dijodbernsteinsäure-äthylester-amid (C., K., *B.* **19**, 2462; *J. pr.* [2] **38**, 484). Wird durch siedendes Wasser nicht verändert (C., K., *B.* **18**, 1299; *J. pr.* [2] **38**, 476). Gibt bei der Einw. von schwefelsäurehaltigem Wasser und nachfolgenden Verseifung hauptsächlich dl- α -Malamidsäure (C., K., *J. pr.* [2] **38**, 479; vgl. indessen LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; *B.* **35**, 2462). Bei der Einw. von kalter verdünnter Natronlauge entstehen Stickstoff, Ammoniak (C., K., *B.* **18**, 1299) und Fumarsäure (DARAFSKY, *B.* **43** [1910], 1096, 1103). Beim Erhitzen mit Benzoesäure auf 140–150° bildet sich Benzoyl-dl- α -malamidsäure-äthylester (C., K., *B.* **19**, 2461; *J. pr.* [2] **38**, 482).

3. Dicarbonsäuren $C_6H_6O_4N_2$.

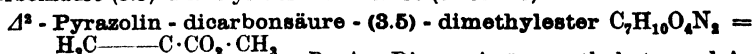


v. AUWERS, KÖNIG, *A.* **496** [1932], 27, 35, 45. — *B.* Bei der Einw. von Diazomethan in Äther auf Fumarsäuredimethylester (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1890) oder Maleinsäuredimethylester (v. P., BURKARD, *B.* **33**, 3590). — Tafeln (aus Chloroform + Ligroin). F : 97° (v. P.; v. P., B.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin (v. P.). — Zerfällt bei der Destillation hauptsächlich in Stickstoff und ein öliges Estergemisch, das beim Verseifen trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (v. P.), etwas cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) und viel Mesaconsäure (v. AU., KÖ., *A.* **496**, 255, 262, 275) liefert. Gibt bei der Oxydation mit Brom in Chloroform bei 0° Pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bzw. 4.5)-di-

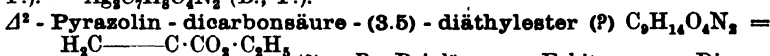
methylester (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2293, 2300). Beim Kochen mit 20%iger Salpetersäure bildet sich Pyrazol-dicarbonensäure-(3.4 bezw. 4.5) (v. P., S.). Spaltet beim Kochen mit verd. Salzsäure Kohlendioxyd und Hydrazin ab (v. P.).



B. Beim Behandeln des Dimethylesters mit kalter methylalkoholischer Kalilauge (BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* **273**, 236). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 242° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Beim Erhitzen des Silbersalzes im Kohlendioxyd-Strom entsteht Pyrazol. Liefert beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure ein Gemisch von Pyrazol-dicarbonensäure-(3.5) und Pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5).



B. Aus Diazoessigsäuremethylester und Acrylsäuremethylester bei höchstens 50° (BUCHNER, *B.* **23**, 701; *B.*, PAPENDIECK, *A.* **273**, 232). — Krystalle (aus Methanol oder Wasser). *F.*: 94° (*B.*, *P.*). Sehr leicht löslich in siedendem Methanol, leicht in Äther und Chloroform, schwer in Ligroin (*B.*, *P.*). — Zerfällt bei der Destillation in Stickstoff und ein öliges Estergemisch, das beim Verseifen Glutaconsäure, trans-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) (*B.*, *B.*, *P.*) und etwas cis-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) (VERKADE, *R.* **41** [1922], 214) liefert. Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform Pyrazol-dicarbonensäure-(3.5)-dimethylester (*B.*, *P.*). Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Kohlendioxyd und Hydrazin ab (*B.*, *P.*). — $AgC_7H_9O_4N_2$ (im Vakuum getrocknet). Gelblichbraunes Pulver (*B.*, *P.*). — $Ag_2C_7H_8O_4N_2$ (*B.*, *P.*).

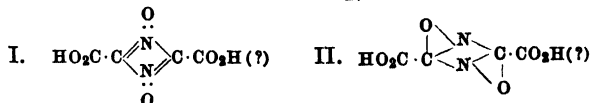


B. Bei längerem Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit β -Jod-propionsäure-äthylester auf 100—110° (BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* **273**, 238). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 99°.

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

1. Dimeres Oxalsäuremononitril $C_4H_2O_4N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix} C \cdot CO_2H$.

Dimeres Oxalsäuremononitriloxyd (?) (Bisanhydronitroessigsäure, Dicyanoxyl-dicarbonensäure) $C_4H_2O_6N_2$, Formel I bezw. II. Zur Frage der



Konstitution vgl. a. WIELAND, *B.* **40**, 1669, 1670. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung mit konz. Kalilauge in der Kälte; die freie Säure entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes mit mäßig verdünnter Salzsäure (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* **34**, 877). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Explodiert beim Erhitzen auf 70° oder beim Reiben auf rauher Unterlage (SCH., SCH.). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform (SCH., SCH.). — Eine wäßr. Lösung des Kaliumsalzes zersetzt sich beim Aufbewahren, namentlich am Licht unter Bildung von Kaliumoxalat (SCH., SCH.). — $K_2C_4O_6N_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Explodiert bei 92°. Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in konz. Kalilauge (SCH., SCH.).

Diäthylester $C_8H_{10}O_6N_2 = N_2C_2O_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben monomerem Oxalsäure-äthylesternitriloxyd (?) (Bd. II, S. 548) und anderen Produkten bei der Einw. von Silbernitrit auf Bromessigester (SCHOLL, *B.* **34**, 862; SCH., SCHÖFER, *B.* **34**, 870, 876). — Öl. *Kp.*: 233—234° (unkorr.; geringe Zersetzung); *Kp.*₁₁: 160° (korr.) (SCH., SCH.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und siedender konzentrierter Salzsäure Glykokoll (SCH., SCH.).

Diamid $C_4H_4O_4N_4 = N_2C_2O_5(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Schütteln mit konz. Ammoniak (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* **34**, 878). — Krystallaggregate (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120—121°. Sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Bis-methylamid $C_6H_8O_4N_4 = N_2C_2O_5(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* **34**, 879). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 162°.

Bis-diäthylamid $C_{10}H_{18}O_4N_4 = N_2C_2O_5[CO \cdot N(C_2H_5)]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* **34**, 879). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 167°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol.

Bis-allyl amid $C_{10}H_{12}O_4N_4 = N_2C_2O_2(CO \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* 34, 879). — Krystallpulver. *F.*: 95—97°.

Bis-benzyl amid $C_{18}H_{16}O_4N_4 = N_2C_2O_2(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* 36, 879). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 174° bis 175°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

2. Dicarbonsäuren $C_5H_4O_4N_2$.

1. **Pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5)** $C_5H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{ — } C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot N \end{array}$
bezw. $\begin{array}{c} HO_2C \cdot C = C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ HC \cdot N \cdot NH \end{array}$. *B.* Aus „Pyrazolindimethylen-pikrylacetat“ (Bd. XXIII,

S. 28) oder der Verbindung $C_9H_6O_5N_4$ (Bd. XXIII, S. 28) beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (v. PECHMANN, *B.* 33, 630). Beim Kochen der Triacetylverbindung des 3'.6'-Dioxy-4.7-dioxy-4.7-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-indazols] (S. 91) mit verd. Salpetersäure (v. P., SEEL, *B.* 32, 2299). Aus Δ^3 -Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder durch Einw. von Brom in Chloroform und Verseifung des entstandenen Pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5)-dimethylesters (s. u.) mit Säuren oder Alkalien (v. P., S.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Salpetersäure). *F.*: 260° (Zers.) (v. P., S.). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform; die Lösung in wenig siedendem Wasser erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Gallerte (v. P., S.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Pyrazol (v. P., S.).

Dimethylester $C_7H_8O_4N_2 = N_2C_2H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. oben bei der Säure (v. PECHMANN, SEEL, *B.* 32, 2300). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 141°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{11}H_8O_4N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{ — } C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$. *B.*

Aus 1-Phenyl-4-methyl-3-äthyl-pyrazol bei der Oxydation mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung (BALBIANO, SEVERINI, *G.* 23 I, 311; BA., *G.* 28 I, 385). — Blättchen (aus Wasser). *F.*: 234° (korr.; Zers.) (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther (B., S.).

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_{11}H_8O_4N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C = C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) in siedender verdünnter Natronlauge bei allmählichem Versetzen mit überschüssiger Permanganat-Lösung (CLAISEN, *A.* 295, 315; vgl. a. BALBIANO, *G.* 28 I, 388, 390). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 215—216° (Zers.) (C.). Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther und Chloroform. — Gibt bei schnellem Destillieren 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (C.). Bei längerem Kochen entsteht 1-Phenyl-pyrazol (C.). — Liefert beim Erhitzen mit Resorcin in Gegenwart von etwas Schwefelsäure ein Produkt, dessen Lösung in Ammoniak grün fluoresziert (C.). — $Ag_2C_{11}H_8O_4N_2$. Ziemlich lichtbeständiger Niederschlag (C.). — Saures Bariumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (C.).

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester $C_{13}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C \text{ — } C \cdot CO_2 \cdot CH_3$
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (BALBIANO, SEVERINI, *G.* 23 I, 311). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 97—98° (korr.) (B., *G.* 28 I, 386).

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester $C_{13}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C = C \cdot CO_2 \cdot CH_3$
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus der Säure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure erst in der Kälte, hernach in der Wärme (CLAISEN, *A.* 295, 317; BALBIANO, *G.* 28 I, 388). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 75—76° (C.).

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-methylester-amid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C = C \cdot CO \cdot NH_2$ oder $H_2N \cdot CO \cdot C = C \cdot CO_2 \cdot CH_3$
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} | \quad | \\ HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester beim Aufbewahren in methylalkoholischem Ammoniak (CLAISEN, *A.* 295, 318). — Tafeln (aus Methanol). *F.*: 186°.

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonssäure-(4.5)-diamid $C_{11}H_{10}O_4N_4 =$
 $H_2N \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonssäure-(4.5)-dimethylester
 $HC:N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5$
 beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (CLAISEN, *A.* 295, 319). — Nadeln (aus Wasser). F: 253—255° (Zers.). — Spaltet beim Erhitzen im Ölbad auf 200° Ammoniak ab.

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonssäure-(4.5)-dianilid $C_{23}H_{18}O_4N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonssäure-(4.5)-dimethyl-
 $HC:N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5$
 ester beim Kochen mit überschüssigem Anilin (CLAISEN, *A.* 295, 319). — Blättchen. F: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther und Ligroin.

1-[x-Brom-phenyl]-5-brom-pyrazol-dicarbonssäure-(3.4) $C_{11}H_6O_4N_2Br_2 =$
 $HO_2C \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonssäure-(3.4) durch Einw.
 $Br \cdot \dot{N} \cdot C_6H_4(Br) \cdot \dot{N}$
 von Brom in verd. Kalilauge (BALBIANO, SEVERINI, *G.* 23 I, 358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197—199° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 240—255° 1-[x-Brom-phenyl]-5-brom-pyrazol.

2. Pyrazol-dicarbonssäure-(3.5) $C_5H_4O_4N_2 =$ $HC \equiv C \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{N}$. *B.* Aus 3.5-Di-
 methyl-pyrazol beim Behandeln mit überschüssigem Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MARCHETTI, *G.* 22 II, 360; 23 I, 567; v. ROTHENBURG, *B.* 27, 1098; *J. pr.* [2] 52, 47; vgl. KNORR, *A.* 279, 218 Anm. 42). Aus 5 (bezw. 3)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (KNORR, *A.* 279, 218 Anm. 42; D.R.P. 74619; *Frül.* 3, 938; v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] 52, 47). Aus α,β -Bis-[5 (bezw. 3)-carboxy-pyrazolyl-(3 bezw. 5)]-äthan (Syst. Nr. 4173) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedender verdünnter Kalilauge (GRAY, *B.* 33, 1223). Der Dimethylester entsteht aus Δ^2 -Pyrazolin-dicarbonssäure-(3.5)-dimethylester bei der Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform (BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* 273, 234) oder aus α,β -Dibrom-propionsäure-methylester und 3 Mol Diazoessigsäuremethylester bei 30-stdg. Erhitzen auf 80—90° (B., P., *A.* 273, 246); man verseift den Ester mit sehr verd. Natronlauge (B., P.). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Monoklin prismatisch (EPFLER, *Z. Kr.* 30, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 576). F: ca. 290° (Zers.) (v. R.), 287—290° (B., P.), 289° (K.; G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Eisessig und Äther, sehr schwer in Chloroform und Ligroin (B., P.). D₄²⁵: 1,626 (E.). — Beim Erhitzen der Säure oder ihres Silber- oder Bariumsalzes entsteht Pyrazol (M., *G.* 23 II, 362; B., P.; G.). Gibt beim Nitrieren die nicht näher beschriebene 4-Nitro-pyrazol-dicarbonssäure-(3.5) (F: 213°), die bei der Destillation 4-Nitro-pyrazol liefert (K., *A.* 279, 228 Anm. 50). — NaC₅H₃O₄N₂ + C₅H₄O₄N₂ + 11 H₂O (B., P.). — KC₅H₃O₄N₂. Schwer löslich (K.; G.). — Ag₂C₅H₃O₄N₂ (B., P.; v. R.). Weißer, lichtempfindlicher Niederschlag (v. R.). — Ca(C₅H₃O₄N₂)₂ + x H₂O. Triklin (E., *Z. Kr.* 30, 140). D₄²⁵: 1,678. — CaC₅H₃O₄N₂ + 5 H₂O. Krystalle. Leicht löslich in siedendem Wasser (B., P.). Verliert das Krystallwasser erst bei 200°. — BaC₅H₃O₄N₂ + H₂O (M., *G.* 23 I, 569). — BaC₅H₃O₄N₂ + 4 H₂O. Prismen, die erst bei 180° das Krystallwasser verlieren (B., P.).

Dimethylester C₇H₈O₄N₂ = N₃C₃H₃(CO₂·CH₃)₂. *B.* s. oben bei der Säure. Entsteht auch aus der Säure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (v. ROTHENBURG, *B.* 27, 1098; *J. pr.* [2] 52, 48). — Blättchen (aus Äther). F: 151,5° (BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* 273, 234, 246), 151° (v. R.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Ligroin (B., P.). — Gibt mit Silbernitrat-Lösung einen lichtempfindlichen Niederschlag (v. R., *J. pr.* [2] 52, 48).

Diazid C₅H₂O₄N₆ = N₃C₃H₂(CO·N₃)₂. Zersetzt sich bei 120—122° (KNORR, *B.* 37, 3524).

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonssäure-(3.5) $C_{11}H_8O_4N_2 =$ $HC \equiv C \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot \dot{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N}$. *B.*
 Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol (BALBIANO, *B.* 23, 1449) oder 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-pyrazol (CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 16 I, 773) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad. Aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung in der Siedehitze (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 273, 272, 286). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 266° (Zers.) (C., R.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und siedendem Eisessig, mäßig in siedendem Wasser und Äther, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und warmem Ligroin (B.; C., R.). — Bei kurzem Erhitzen der freien Säure bis auf den Schmelzpunkt bezw. beim Erhitzen des sauren Calciumsalzes auf 270° entsteht

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) bzw. deren Calciumsalz (C., R., A. 278, 294). — Physiologisches Verhalten des Natriumsalzes im Tierkörper: TAPPEINER, CANNÉ, A. 278, 287. — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (B.). F: 210—212° (Zers.) (B.). — $\text{Ag}_2\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$. Schleimiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird (B.; C., R.). Fast unlöslich in siedendem Wasser (B.). — $\text{PbC}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$. Flocken, die beim Kochen krystallinisch werden (B.). Fast unlöslich in heißem Wasser (B.).

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{C}_3\text{H}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Aus der Säure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure in der Wärme (CLAISEN, ROOSEN, A. 278, 287; CASTELLANA, R. A. L. [5] 16 I, 774). Aus dem Silbersalz der Säure beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (C., R.). — Nadeln. F: 127—128° (C., R.; C.).

1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diamid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{C}_3\text{H}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$. B. Aus der vorangehenden Verbindung bei mehrtägigem Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (CLAISEN, ROOSEN, A. 278, 288). — Tafeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Phenyl-4-brom-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br} =$
 $\text{BrC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$. B. Aus 1-Phenyl-4-brom-3.5-dimethyl-pyrazol durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (BALBIANO, B. 23, 1453). Aus 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) und 1 Mol Brom in Eisessig (B., B. 23, 1450). — Krystallwarzen. F: 244° (Zers.). Schwer löslich in warmem Wasser, leichter in warmem Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erhitzen auf 240—250° 1-Phenyl-4-brom-pyrazol. — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. Nadeln. F: 190—192° (Zers.). — $\text{PbC}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. Unlöslich in siedendem Wasser.

3. *Imidazol-dicarbonsäure-(4.5)* $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 =$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \diagup \text{CH}.$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \diagdown$

B. Aus dem Dinitrat der d-Weinsäure bei der Einw. von Hexamethylen-tetramin in verd. Ammoniak (MAQUENNE, A. ch. [6] 24, 525). Aus Benzimidazol durch Oxydation mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung (BAMBERGER, BERLÉ, A. 273, 338). — Krystallpulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (M.; B., B.). — Zerfällt beim Erhitzen in Imidazol und Kohlendioxyd (M.; B., B.). Über eine von BURIAN, B. 37, 702 beim Behandeln mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Natronlauge angeblich erhaltene Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ vgl. FARGHER, PYMAN, Soc. 115 [1919], 225. — $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $\text{KC}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.).

4. *Dicarbonsäure* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 =$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{N}$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{NH}$

Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ („Anhydro-[4-nitro-benzolazo]-acetondicarbon-säure“) = $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{N}$. Eine Verbindung, der von BÜLOW, HÖPFNER, B. 34, 81 diese Formel zuerteilt wurde, s. Bd. XV, S. 484. Die dort bereits von der Redaktion dieses Handbuchs in Betracht gezogene Formulierung als 1-[4-Nitro-phenyl]-4.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3) ist von SONN, A. 518 [1935], 290 bewiesen worden.

3. Dicarbonsäuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$.

1. *Pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3 bzw. 5)* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 =$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bzw. $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}$ bzw. $\text{HC} : \text{N} \cdot \text{NH}$

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3) $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 =$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Aus dem Diäthylester beim Kochen mit Barytlauge ($\text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$) (WISLICIENUS, BREIT, A. 356, 38). — Niederschlag. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 221°, bei andauerndem Erhitzen auf 140° schon bei dieser Temperatur. Schwer löslich in Wasser, leichter in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 140°

in 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol über. — $Ag_2C_4H_5O_4N_2$. Lichtempfindlicher Niederschlag. — $BaC_4H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-[4-Brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3) $C_{11}H_9O_4N_2Br = HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. B. Aus dem Diäthylester beim Kochen mit alkoh.



Natronlauge (WISLICENUS, BYWATERS, A. 356, 49). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 229° bis 230°. — Silbersalz. Niederschlag. F: 270° (Zers.).

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3)-diäthylester $C_{16}H_{15}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus der Verbindung $C_{16}H_{15}O_5N_2$ (Bd. XV, S. 116)



in Äther. Suspension durch Oxydation an der Luft bei Zimmertemperatur (WISLICENUS, BINDEMANN, A. 316, 32; W., BREIT, A. 356, 37). Aus Formylessigsäureäthylester-phenylhydrazon in Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (W., BYWATERS, A. 356, 46). — Tafeln (aus Äther) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90° (W., Br.; W., Br.; W., By.). Kp_{15} : 230—235° (W., Br.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (W., Br.). — Gibt nach der Reduktion mit Natrium und Alkohol beim Versetzen mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine intensive Blaufärbung (W., Br.).

1-[4-Brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3)-diäthylester $C_{16}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot N \cdot C_3H_7(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus α -Formyl-glutaconsäure-diäthylester und 4-Brom-phenylhydrazin in Äther beim Aufbewahren an der Luft (WISLICENUS, BREIT, A. 356, 42). Aus Formylessigsäureäthylester-[4-brom-phenylhydrazon] in Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (W., BYWATERS, A. 356, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129° (W., Br.), 126—127° (W., By.). — Wird bei der Destillation im Vakuum teilweise zersetzt (W., By.).

2. 5 (bezw. 3)-Methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bzw. 4.5) $C_6H_4O_4N_2 = HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C \cdot C = C \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot N$ $CH_3 \cdot \dot{C} \cdot N \cdot NH$

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{11}H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$. B. Durch Kochen von Benzolazo-diacetbernsteinsäure-diäthyl-



ester (Bd. XVI, S. 31) mit verd. Natronlauge (BÜLOW, SCHLESINGER, B. 32, 2889; vgl. STOLZ, B. 33, 263; B., B. 33, 3266). Neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) beim Kochen von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (B., B. 33, 3267; vgl. KNORR, LAUBMANN, B. 22, 177; St.). Beim Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit verd. Mineralsäuren oder Alkalien in der Siedehitze (B., SCH.). — Krystalle. F: 247° (B., SCH.; St.; B.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther (B.; SCH.). — Gibt beim Destillieren 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol (B., SCH.; St.; B.). — Saures Ammoniumsalz. Tafeln (B., SCH.). — $AgC_{11}H_9O_4N_2$ (B., SCH.).

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_{11}H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot C = C \cdot CO_2H$. B. Neben 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) aus 1-Phenyl-



3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (BÜLOW, B. 33, 3267; vgl. KNORR, LAUBMANN, B. 22, 177; STOLZ, B. 33, 263). — F: 202° bis 203° (B.). — Gibt bei der Destillation 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (B.).

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{14}H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$. B. Aus Benzolazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester bei vorsichtigem Verseifen (STOLZ, B. 33, 264). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°.



1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Benzolazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester bei 10-stündigem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen im Vakuum (BÜLOW, SCHLESINGER, B. 33, 2887; vgl. STOLZ, B. 33, 263; B., B. 33, 3266). Aus der Säure (B., SCH., B. 32, 2890) bzw. ihrem Monoäthylester (St., B. 33, 264) beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure bzw. Alkohol

+ Schwefelsäure. — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (MÜHLSCHLEGEL, *B.* **32**, 2888). F: 51,5° (B., SCH.; ST.). In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar (B., SCH.). Leicht löslich, außer in Ligroin und Wasser (B., SCH.). — Zeigt die KNORRsche Pyrazolin-Reaktion (B., SCH.).

1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.4) $C_{13}H_{11}O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot \overset{\overset{||}{CH_3}}{C} \cdots \cdots C \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei 10-stündigem Kochen von p-Toluolazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester mit Wasser; die freie Säure wird durch anhaltendes Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien erhalten (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3363, 3364). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 246°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. — Gibt beim Destillieren 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol und 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4). — $AgC_{13}H_{11}O_4N_2$. Wenig lichtempfindlich.

Diäthylester $C_{17}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2C_3(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 50° (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3363). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

1-β-Naphthyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.4) $C_{16}H_{11}O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot \overset{\overset{||}{CH_3}}{C} \cdots \cdots C \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei 10-stündigem Kochen von β-Naphthalinazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester mit Wasser; die freie Säure wird durch anhaltendes Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien erhalten (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3367). — F: 250°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Destillation 1-β-Naphthyl-5-methyl-pyrazol. — $AgC_{16}H_{11}O_4N_2$. Ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot N_2C_3(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 82° (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3367). Ziemlich leicht löslich.

3. 4-Methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.5) $C_6H_6O_4N_2 =$
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdots \cdots C \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdots \cdots NH \cdot \overset{\overset{||}{N}}{C}$

B. Aus dem Diäthylester durch Verseifung mit Kalilauge (FEIST, *A.* **345**, 116). Aus 4-Methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.5)-äthylester-carboxymethylester (s. u.) beim Kochen mit Natronlauge (WOLFF, *A.* **325**, 180). Bei der Oxydation von 4-Methyl-5 (bezw. 3)-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) mit alkal. Permanganat-Lösung unter gelindem Erwärmen (W., *A.* **325**, 182; KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 391; vgl. K., RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1131). — Nadeln oder Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 315° (Zers.) (W.), 313° (K., R.). Löst sich in ca. 25 Tln. siedendem Wasser (W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform (W.). — Das Silbersalz gibt bei der trocknen Destillation im Kohlendioxyd-Strom 4-Methyl-pyrazol (K.). Gibt bei der Oxydation mit heißer Permanganat-Lösung Pyrazol-tricarbonensäure-(3.4.5) (W.).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = N_2C_3H(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Tetrolsäureäthylester und Diazoessigester beim Erhitzen auf 140° (FEIST, *A.* **345**, 114). — Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 106–107°.

4-Methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.5)-äthylester-carboxymethylester $C_{10}H_{12}O_4N_2$
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdots \cdots C \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdots \cdots C \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 $= C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdots \cdots NH \cdot \overset{\overset{||}{N}}{C}$ *B.* Aus Tetronsäure-azo-acetessigsäure-äthylester (Bd. XVII, S. 553) beim Erwärmen mit 30%iger Salzsäure (WOLFF, *A.* **325**, 180). — Nadeln (aus Wasser). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Glykolsäure und 4-Methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.5).

4. 2-Methyl-imidazol-dicarbonensäure-(4.5) $C_6H_6O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdots \cdots N \cdots \cdots C \cdot CH_3$
 $HO_2C \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdots \cdots NH$

B. Aus dem Dinitrat der d-Weinsäure beim Versetzen mit Acetaldehyd und wäbr. Ammoniak (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 529). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 300°. Löslich in 200 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Erhitzen der freien Säure oder ihres sauren Ammoniumsalzes entsteht 2-Methyl-imidazol. — $NH_4C_6H_6O_4N_2$. Nadeln (aus verd. Ammoniak). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Ammoniak. — $KC_6H_6O_4N_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_6H_6O_4N_2)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_6O_4N_2)_2$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. Dicarbonsäuren $C_7H_8O_4N_2$.

1. α,α' -Dioxo-pimelinsäure-azin $C_7H_8O_4N_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot C(CO_2H):N \\ \text{CH}_2 \cdot C(CO_2H):N \end{smallmatrix}$. B. Aus α,α' -Dioxo-pimelinsäure bei der Einw. von 1 Mol Hydrazinacetat in wäßr. Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 83). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 210° (Zers.). Löslich in Kaliumdicarbonat-Lösung.

2. *Pyrazol-carbonsäure* - (3 bzw. 5) - [β -propionsäure] - (5 bzw. 3)
 $C_7H_8O_4N_2 = \begin{smallmatrix} HC \text{---} C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{N} \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} HC \text{=} C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot N \cdot NH \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure - (3 oder 5) - [β -propionsäure] - (5 oder 3)
 $C_{13}H_{13}O_4N_2 = \begin{smallmatrix} HC \text{---} C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N} \end{smallmatrix}$ oder $\begin{smallmatrix} HC \text{=} C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot N \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B.
 Aus dem Diäthylester (s. u.) beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge (WISLICENUS, *B.* 21, 2586). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 165–167° (W.). Leicht löslich in Alkohol und in Soda-Lösung (W.). — Liefert beim Erhitzen auf 200–210° β -[1-Phenylpyrazolyl-(3 oder 5)]-propionsäure (W., GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 625).

Diäthylester $C_{17}H_{25}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N_2C_2H(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus α,γ -Dioxo-pimelinsäure-diäthylester bei der Einw. von Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur (WISLICENUS, *B.* 21, 2585; W., GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 624). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83–84° (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Wasser und in verd. Natronlauge, löslich in konz. Salzsäure (W.).

3. 2-Äthyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_7H_8O_4N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot C \text{---} N \\ HO_2C \cdot \dot{C} \cdot NH \end{smallmatrix} \diagup C \cdot C_2H_5$.

B. Aus dem Dinitrat der d-Weinsäure beim Versetzen mit Propionaldehyd und Ammoniak (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 24, 536). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Wird bei ca. 180° wasserfrei. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Liefert beim Erhitzen 2-Äthylimidazol.

5. Dicarbonsäuren $C_8H_{10}O_4N_2$.

1. 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) $C_8H_{10}O_4N_2 = \begin{smallmatrix} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3):N \\ HO_2C \cdot \dot{H}C \cdot C(CH_3):N \end{smallmatrix}$

Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = \begin{smallmatrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot C(CH_3):N \\ HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3):N \end{smallmatrix}$. B. Aus dem Diäthylester (s. u.) beim Behandeln mit Soda-Lösung (BÜLOW, *B.* 35, 4313) oder mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (PAAL, UBBER, *B.* 36, 499, 501).

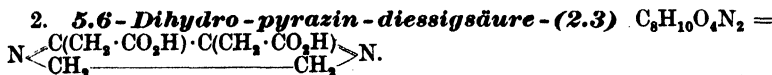
Präparat von Bülow. F: 205–207° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung.

Präparat von Paal. Das Kaliumsalz zerfällt beim Ansäuern der wäßr. Lösung sofort in 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester und Kohlendioxyd. — $KC_{10}H_{13}O_4N_2$ (P., U.).

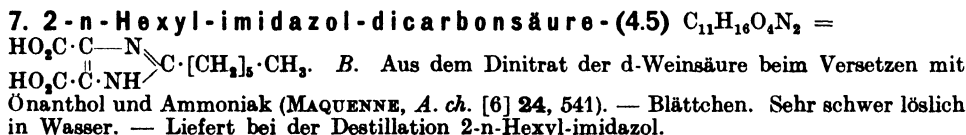
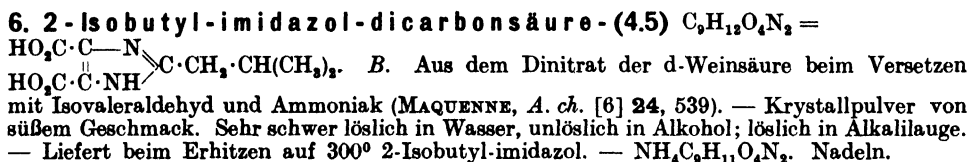
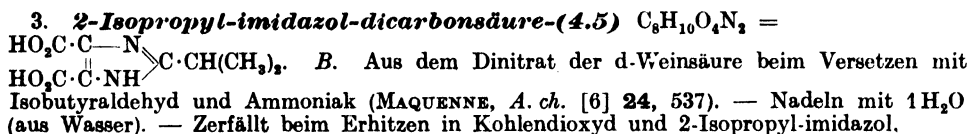
Diäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = \begin{smallmatrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot C(CH_3):N \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \dot{H}C \cdot C(CH_3):N \end{smallmatrix}$. B. Neben anderen Produkten

aus Diacetbernsteinsäure-diäthylester durch Einw. von 1 Mol Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] 50, 520; BÜLOW, *B.* 35, 4312; PAAL, UBBER, *B.* 36, 500). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68–69° (C.; B., *B.* 35, 4312). Destilliert unzersetzt unterhalb 35 mm Druck (C.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (C.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung oder in Aceton ein Gemisch des Mono- und Diäthylesters der 3.6-Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) (P., U., *B.* 36, 507), bei Behandlung mit mäßig rauchender Salpetersäure in der Kälte (P., U.) oder besser mit Natriumnitrit und Essigsäure (P., KOCH, *B.* 36, 2533) den Diäthylester allein. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Barytwasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad erhält man 3.6-Dimethylpyridazin und andere Produkte (P., U.). Gibt beim Behandeln mit Soda-Lösung den Monoäthylester der 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) (B., *B.* 35, 4313). Beim

Verseifen mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester (B., B. 35, 4313; vgl. P., U., B. 36, 498, 501). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 3.6-Dimethyl-pyridazin und Hydrazin (P., U.). Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht das Cyclohydrazid der 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 4138) (B., B. 37, 93).



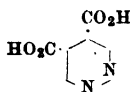
Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = N \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} N$. B. Aus äquimolekularen Mengen Ketipinsäurediäthylester (Bd. III, S. 835) und Äthylendiamin bei gelindem Erwärmen in Alkohol (THOMAS-MAMERT, WEIL, Bl. [3] 23, 439). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. — Liefert beim Aufbewahren in bei 0° gesättigter Salzsäure 2.3-[Carboxy-acetonyle] 5.6-dihydro-pyrazin (S. 224)



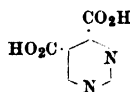
3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

1. Dicarbonsäuren $C_6H_4O_4N_2$.

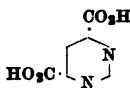
1. **Pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)** $C_6H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von Phthalazin (Bd. XXIII, S. 174) oder 5.6-Dioxyphthalazin mit Kaliumpermanganat in heißer Kalilauge (GABRIEL, B. 36, 3376, 3378). Aus dem Dikaliumsalz der Pyridazintetracarbonsäure durch Erwärmen mit 15%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (TÄUBER, B. 28, 453). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 205° (Zers.) (T.), 212—213,5° (Zers.) (G.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). — Liefert beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure im Rohr auf 200° Pyridazin und Kohlendioxyd (T.). — $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$. Pulveriger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen (G.).



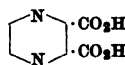
2. **Pyrimidin-dicarbonsäure-(4.5)** $C_6H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Chinazolin und Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad, neben 4-Oxy-chinazolin (GABRIEL, COLMAN, B. 37, 3647). — Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). Wird bei 180° dunkelbraun und schmilzt bei 265° unter Zersetzung. — Gibt bei der Destillation im Vakuum Pyrimidin-carbonsäure-(5). — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 215° (Zers.). — $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Hellblaue Krystalle. — $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$. Krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich.



3. **Pyrimidin-dicarbonssäure** - (4.6) $C_4H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 5 g 4.6-Dimethyl-pyrimidin mit 30 g Kaliumpermanganat in heißem Wasser (ANGERSTEIN, *B.* 34, 3958). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222° (Zers.). Zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Pyrimidin. — $CuC_4H_2O_4N_2$. Hellgrünes Pulver.

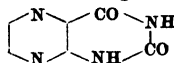


4. **Pyrazin-dicarbonssäure** - (2.3) $C_4H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Chinoxalin mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (GABRIEL, SONN, *B.* 40, 4851). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 193° unter Kohlendioxyd-Abspaltung. Reizt zum Niesen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Gibt bei der Destillation im Vakuum Pyrazincarbonssäure und wenig Pyrazin. Beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 180° erhält man Pyrazin. Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid oder Essigsäureanhydrid [Pyrazin-dicarbonssäure-(2.3)]-anhydrid (Syst. No. 4564). — Die wäbr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat bordeauxrot. — $CuC_4H_2O_4N_2$. Grüne Krystalle. — $Ag_2C_4H_2O_4N_2$. Verpufft beim Erhitzen. — Bariumsals. Krystalle.

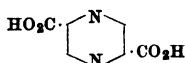


Dimethylester $C_6H_8O_4N_2 = N_2C_4H_2(CO_2CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Pyrazin-dicarbonssäure-(2.3) in Methanol mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (GABRIEL, SONN, *B.* 40, 4856). — Krystalle. F: 50°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther.

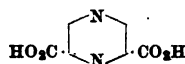
Diamid $C_4H_4O_2N_4 = N_2C_2H_2(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Aufbewahren des Dimethylesters mit gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak (GABRIEL, SONN, *B.* 40, 4856). — Krystalle (aus Wasser). F: 240° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen im Vakuum in [Pyrazin-dicarbonssäure-(2.3)]-imid (Syst. No. 3888) über. Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Kaliumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad 3-Amino-pyrazin-carbonsäure-(2) (S. 218), mit 2 Mol Kaliumhypobromit-Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4139).



5. **Pyrazin-dicarbonssäure** - (2.5) $C_4H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Ammonium- oder Natriumsalz der α -Form der α . β -Dioxy-äthylen- α . β -dicarbonssäure (Bd. III, S. 540) durch Erwärmen mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak auf 50—60° (FENTON, *Soc.* 87, 806). Aus 2.5-Dimethyl-pyrazin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad, neben 5-Methyl-pyrazin-carbonsäure-(2) (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 487; 51, 464). Beim Erwärmen von d-Fructosazin (Bd. XXIII, S. 557) mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung (STOLTE, *B. Ph. P.* 11, 22; *C.* 1908 I, 224). Neben Pyrazin-dicarbonssäure-(2.6) bei 2—3-tägigem Kochen von Pyrazintricarbonssäure (S. 183) mit Wasser oder Eisessig (STOEHR, *J. pr.* [2] 55, 254). Neben anderen Produkten beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyrazin-tetracarbonssäure (S. 185) mit Wasser auf ca. 200° (WOLFF, *B.* 28, 722). — Nadeln mit $2H_2O$. Schmilzt im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 255—256° unter Zersetzung (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 488). Zersetzt sich nach STOLTE bei 272°; sublimiert nach STOEHR (*J. pr.* [2] 47, 488) bei ca. 270°; verflüchtigt sich nach WOLFF bei 282° unter Bildung von Pyrazincarbonssäure, Pyrazin und Kohlendioxyd. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 487). — Beim Erhitzen mit Eisessig auf ca. 200° entsteht Pyrazin (STOEHR, *J. pr.* [2] 49, 396; 51, 452). — Gibt mit Ferrosulfat-Lösung eine violette Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren oder Alkaliläugen verschwindet (F.). — $Na_2C_4H_2O_4N_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (STOEHR, *J. pr.* [2] 55, 255). — $K_2C_4H_2O_4N_2$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (STOEHR, *J. pr.* [2] 55, 255). — $Ag_2C_4H_2O_4N_2$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen (STOEHR, *J. pr.* [2] 55, 257). Sehr schwer löslich in Wasser. — $CaC_4H_2O_4N_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (W.; STOEHR, *J. pr.* [2] 55, 256). — $SrC_4H_2O_4N_2 + 5H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (STOEHR, *J. pr.* [2] 55, 256). — $BaC_4H_2O_4N_2 + 2H_2O$. Blätter. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 489).

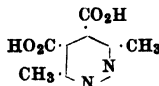


6. **Pyrazin-dicarbonssäure** - (2.6) $C_4H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Pyrazin-dicarbonssäure-(2.5) bei 2—3-tägigem Kochen von Pyrazintricarbonssäure mit Wasser oder Eisessig (STOEHR, *J. pr.* [2] 55, 257). — Monokline (FOCK) Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 217° bis 218° (Zers.). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Ferrosulfat in wäbr. Lösung eine rote bis violettrote Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. — $Ag_2C_4H_2O_4N_2 + H_2O$. Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser.



2. Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4N_2$.

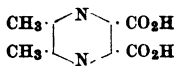
1. **3.6-Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)** $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des Monoäthylesters oder Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge oder in besserer Ausbeute beim Erhitzen des Diäthylesters mit Barytwasser auf dem Wasserbad (PAAL, UBBER, *B.* 36, 509). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). *F.*: 225—226° (Zers.) (P., U.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in konzentrierten, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren (P., U.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure im Rohr auf 200° in 3.6-Dimethyl-pyridazin und Kohlendioxyd (P., KOCH, *B.* 37, 4383). — $K_4C_8H_8O_4N_2 + 3H_2O$. Nadeln (P., U.). — $Ag_2C_8H_8O_4N_2$. Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (P., U.). — $BaC_8H_8O_4N_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (P., U.). — $PbC_8H_8O_4N_2 + 3H_2O$. Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (P., U.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser.



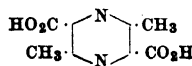
Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = N_2C_4(CH_3)_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester bei der Oxydation von 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (S. 166) mit Kaliumpermanganat in warmem Wasser oder wäbr. Aceton (PAAL, UBBER, *B.* 36, 508). — Nadeln (aus Essigester und Petroläther). *F.*: 155—156° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in Ligroin, Benzol und Chloroform. — $KC_{10}H_{11}O_4N_2$. Prismen.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = N_2C_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmem wäbrigem Aceton, mit konz. Salpetersäure im Kältegemisch oder (in quantitativer Ausbeute) mit Natriumnitrit und Essigsäure (PAAL, UBBER, *B.* 36, 508; P., KOCH, *B.* 36, 2538). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 22°; *Kp.*: 275° (Zers.); *Kp.*₂₃: 200° (unter geringer Zers.) (P., K.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln; löslich in Mineralsäuren (P., U.). — $C_{12}H_{14}O_4N_2 + HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (P., U.).

3. **5.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)** $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dimethyl-chinoxalin mit Kaliumpermanganat in Kalilauge auf dem Wasserbad (GABRIEL, SONN, *B.* 40, 4854). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Geht bei der Destillation im Vakuum in 2.3-Dimethyl-pyrazin-carbonsäure-(5) über. Gibt beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 180° 2.3-Dimethyl-pyrazin. — Die wäbr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat bordeauxrot. — $Ag_2C_8H_8O_4N_2$. Schwer löslich.



4. **3.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.5)** $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit Kalilauge (WLEÜGEL, *B.* 15, 1052). Aus 1 Mol 2.5-Dimethyl-3.6-diäthylpyrazin und 8 Mol Kaliumpermanganat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (OECONOMIDES, *B.* 19, 2524; KALISCHER, *B.* 28, 1516). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 200—201° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (W.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in siedendem Wasser, Chloroform und Toluol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (W.). — $Ag_2C_8H_8O_4N_2$. Gelblicher Niederschlag (W.). — $BaC_8H_8O_4N_2 + 3H_2O$. Krystalle (W.).



Diäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = N_2C_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von α -Isotroso-acetessigsäure-äthylester mit Zinnchlorür und Zinn in rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Versetzen des entstandenen α -Amino-acetessigsäureäthylesterhydrochlorids mit Alkalilauge (WLEÜGEL, *B.* 15, 1051; GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1141). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 85,5° (W.), 86—87° KALISCHER, *B.* 28, 1518). *Kp.*: 315—317° (korr.; geringe Zers.) (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther; löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt (W.). — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{12}H_{16}O_4N_2 + 2HCl$, die beim Überleiten von Luft den Chlorwasserstoff wieder abgibt (W.).

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{11}H_{11}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Phenyl-1⁴-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) vom Schmelzpunkt 178° (S. 171) mit Natriumamalgam in Soda-Lösung im Kohlen-

dioxyd-Strom auf dem Wasserbad (BUCHNER, PERKEL, *B.* 36, 3779). — Nadeln (aus Wasser). F: 227—228° (B., P.). — Entfärbt Kaliumpermanganat in verd. Soda-Lösung (B., P.; DARAPSKY, *B.* 46 [1913], 866). Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge Krystalle vom Schmelzpunkt 280° (Zers.) (B., P.). — $Ag_3C_{11}H_{10}O_4N_2$. Schwer löslich in Wasser (B., P.).

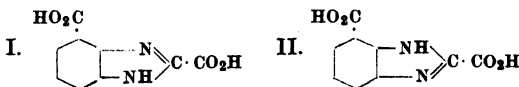
Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Reduktion von 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 172) mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (BUCHNER, PERKEL, *B.* 36, 3779). — Nadeln (aus Äther). F: 91°. Kp: 280°.

1-Benzoyl-4-phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{23}H_{24}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BUCHNER, PERKEL, *B.* 36, 3779). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°.

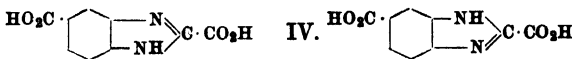
5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

1. Dicarbonsäuren $C_9H_6O_4N_2$.

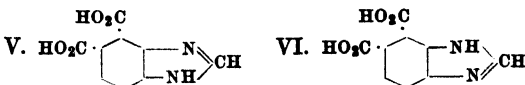
1. **Benzimidazol-dicarbonsäure - (2.4 bzw. 2.7)** $C_9H_6O_4N_2$, Formel I bzw. II. B. Beim Behandeln der Verbindung aus 2.3-Diamino-benzoesäure und Maltose (s. 4. Hauptabt., Kohlenhydrate) mit Kaliumpermanganat (SCHILLING, *B.* 34, 906). Entsteht analog aus der Verbindung von 2.3-Diamino-benzoesäure mit Lactose (SCH.). — Schmilzt noch nicht bei 360°.



2. **Benzimidazol-dicarbonsäure - (2.5 bzw. 2.6)** $C_9H_6O_4N_2$, Formel III bzw. IV. B. Beim Behandeln von 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 bzw. 6) mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 100° (BAMBERGER, BERLE, *A.* 273, 335). — $2C_9H_6O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 150°). Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.



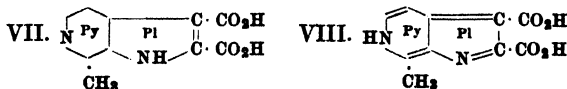
3. **Benzimidazol-dicarbonsäure - (4.5 bzw. 6.7)** $C_9H_6O_4N_2$, Formel V bzw. VI. B. Beim Behandeln von [Naphtho-1'.2':4.5-imidazol] mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (O. FISCHER, *B.* 32, 1314). — Blättchen (aus Wasser). F: 251°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser. — Geht beim Erhitzen über 150° allmählich in das Anhydrid (Syst. No. 4566) über. Gibt mit Phenol + konz. Schwefelsäure eine in wenig Kalilauge mit violetter Farbe lösliche Substanz. Mit Resorcin entsteht ein Produkt, dessen wäßr. Lösung im auffallenden Licht grün, im durchfallenden dunkelrot erscheint, und dessen ammoniakalische Lösung wie Fluorescein-Lösung fluoresciert. Beim Kochen mit Anilin bildet sich [Benzimidazol-dicarbonsäure-(4.5 bzw. 6.7)]-anil (Syst. No. 3888). — $NH_4C_9H_6O_4N_2$. Nadeln. — $Ag_3C_9H_6O_4N_2$. Lichtempfindliche Flocken.



Dimethylester $C_{11}H_{10}O_4N_2 = N_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von Benzimidazol-dicarbonsäure-(4.5 bzw. 6.7) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 100° (O. FISCHER, *B.* 32, 1315). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 231°.

2. Apoharmindicarbonsäure, Harminsäure $C_{10}H_8O_4N_2$,

Formel VII bzw. VIII. Zur Konstitution vgl. HASENFRATZ, *C. r.* 154 [1912], 706; *A. ch.* [10] 7 [1927], 224; O. FISCHER, *B.* 47 [1914], 100; PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 115 [1919], 939. — B. Beim Erhitzen von Harmalin (Bd. XXIII, S. 396), Harmol (Bd. XXIII, S. 400) oder Harmin (Bd. XXIII, S. 400) mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (O. FISCHER,

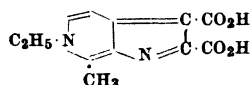
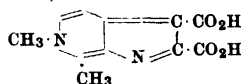


— B. Beim Erhitzen von Harmalin (Bd. XXIII, S. 396), Harmol (Bd. XXIII, S. 400) oder Harmin (Bd. XXIII, S. 400) mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (O. FISCHER,

B. 22, 639, 640; **30**, 2485, 2486; **C. 1901 I**, 958; vgl. **F.**, **TÄUBER**, **B. 18**, 403). Entsteht ferner aus Harmin durch energische Oxydation mit starker Salpetersäure, beim Erhitzen von Dichlorharmin mit Chromtrioxyd in Eisessig oder aus Nitroharmin durch Behandeln mit Chromtrioxyd in Eisessig oder mit starker Salpetersäure (**F.**, **B. 30**, 2486). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 345° (Zers.) (**F.**, **T.**). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (**F.**, **T.**). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaviolett (**F.**, **B. 30**, 2486). Reagiert als einbasische Säure (**F.**, **B. 30**, 2486; **C. 1901 I**, 958). — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (**F.**, **T.**) oder bei der Vakuumdestillation (**F.**, **B. 22**, 640) Apoharmin (Bd. XXIII, S. 152). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 190—200° bildet sich Apoharmincarbonsäure (**S. 132**) (**F.**, **BUCK**, **B. 38**, 329). Gibt bei längerem Kochen mit konz. Salpetersäure Nitro-apoharmin-carbonsäure (**F.**, **B.**). Beim Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 100° entsteht **N(Py)**-Methyl-harminsäure (**F.**, **B. 30**, 2487). Liefert beim Erwärmen mit Resorcin in konz. Schwefelsäure ein in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung grüngelb fluorescierendes Produkt (**F.**, **B. 30**, 2486).

N(Py)-Methyl-harminsäure $C_{11}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Kochen von **N(Py)**-Methyl-harmin (Bd. XXIII, S. 400) mit Chromtrioxyd in eisigsaurer Lösung (**O. FISCHER**, **B. 30**, 2486). Beim Erhitzen von Harminsäure mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 100° (**F.**). — Prismen. Färbt sich bei 280° schwarz (**F.**). Löslich in siedendem Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig und konz. Säuren (**F.**). Die verdünnte alkoholisch-ammoniakalische Lösung fluoresciert blau (**F.**). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 190° **N(Py)**-Methyl-apoharmin-carbonsäure (**S. 133**) (**F.**, **BUCK**, **B. 38**, 330).

N(Py)-Äthyl-harminsäure $C_{12}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Erhitzen von Harminsäure mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge unter Druck auf 100° (**O. FISCHER**, **B. 30**, 2487). — Nadeln. Färbt sich bei 280° schwarz. Leicht löslich in konz. Salzsäure.



3. 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$

$C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$. Zur Konstitution vgl. **SJOLLEMA**, **A. 279**, 254; **KNORR**, **B. 28**, 689; **J. pr.** [2] **53**, 127; **BUCHNER**, **SCHRÖDER**, **B. 35**, 782; vgl. a. v. **AUWERS**, **CAUER**, **A. 470** [1929], 284; v. **AU.**, **KÖNIG**, **A. 496** [1932], 27, 252; v. **AU.**, **UNGEMACH**, **B. 66** [1933], 1198, 1205. — Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt (vgl. **BU.**, **DESSAUER**, **B. 26**, 260 Anm. 1; **BU.**, **PAPENDIECK**, **B. 28**, 224).

a) 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) vom Schmelzpunkt 178°

$C_{11}H_{10}O_4N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$. **B.** Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von Zimtsäureäthylester mit Diazoessigsäureäthylester auf 80—85° (**BUCHNER**, **PERKEL**, **B. 36**, 3777; vgl. **BU.**, **B. 21**, 2643; **A. 273**, 223; **BU.**, **DESSAUER**, **B. 26**, 258); man verseift den Ester durch Kochen mit verd. Natronlauge (**BU.**, **B. 21**, 2644). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Wird im Vakuum wasserfrei (**BU.**, **D.**). *F.*: 178° (Zers.) (**BU.**, **B. 21**, 2645; **BU.**, **D.**). Löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in siedendem Wasser (**BU.**, **B. 21**, 2645). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (**BU.**, **D.**). Einw. von alkal. Permanganat-Lösung führt zur Bildung von Benzoesäure (**BU.**, **A. 273**, 228). Beim Behandeln mit Natriumamalgam in Soda-Lösung im Kohlendioxyd-Strom auf dem Wasserbad bildet sich 4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure-(3.5) (**BU.**, **P.**; vgl. a. **BU.**, **D.**). Beim Erhitzen des Silbersalzes im Kohlendioxyd-Strom entsteht 4-Phenyl-pyrazol (**BU.**, **D.**; vgl. a. **BU.**, **B. 21**, 2645). Gibt bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**BU.**, **D.**). — $Ag_2C_{11}H_9O_4N_2$ (bei 80°). Unlöslich in Wasser (**BU.**, **B. 21**, 2645).

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$. **B.** Aus Zimtsäure-

methylester und Diazoessigsäuremethylester (**BUCHNER**, **DESSAUER**, **B. 26**, 259). — *F.*: 105°.

Methylester - (5 oder 3) - äthylester - (3 oder 5) $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$

$C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl.

$CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$
BUCHNER, **V. D. HEIDE**, **B. 35**, 31; v. **AUWERS**, **CAUER**, **A. 470** [1929], 286; v. **AU.**, **UNGEMACH**, **B. 66** [1933], 1198. — **B.** Bei ca. 18-stgd. Erwärmen äquimolekularer Mengen Zimt-

säuremethylester und Diazoessigsäureäthylester auf 60—90° (Bu., v. d. H., *B.* **35**, 33; vgl. Bu., DESSAUER, *B.* **26**, 259). — Krystalle (aus Äther). F: 76° (Bu., D.; Bu., v. d. H.). 1 g löst sich in ca. 11 cm³ siedendem Äther (Bu., D.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-methylester-äthylester (Bu., v. d. H.).

Methylester - (3 oder 5) - äthylester - (5 oder 3) $C_{14}H_{16}O_4N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Formulierung
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$ $CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$
 vgl. BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* **35**, 31; v. AUWERS, CAUER, *A.* **470** [1929], 286; v. Au., UNGEMACH, *B.* **66** [1933], 1198. — *B.* Bei ca. 18-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen Zimtsäureäthylester und Diazoessigsäuremethylester auf 60—90° (Bu., v. d. H., *B.* **35**, 33; vgl. Bu., DESSAUER, *B.* **26**, 259). — Krystalle (aus Äther). F: 107° (Bu., D.; Bu., v. d. H.). 1 g löst sich in ca. 40 cm³ siedendem Äther (Bu., D.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-methylester-äthylester (Bu., v. d. H.).

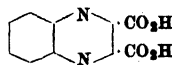
Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4N_2 =$ $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 171 bei der Säure. — Prismen (aus Alkohol). F: 79° (BUCHNER, *B.* **21**, 2644; Bu., DESSAUER, *B.* **26**, 259). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (Bu.). — Zerfällt bei der Destillation bei 120 mm Druck in Stickstoff und 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Bd. IX, S. 904) (Bu.; Bu., D., *B.* **25**, 1147; **26**, 259; Bu., PERKEL, *B.* **36**, 3775, 3780). Liefert bei der Oxydation mit Brom in Schwefelkohlenstoff 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bu., D., *B.* **26**, 259; BEHAGHEL, Bu., *B.* **35**, 34). Beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig auf dem Wasserbad bildet sich 4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bu., P.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (Bu., P.). — $AgC_{15}H_{17}O_4N_2$. Citronengelb (Bu., D., *B.* **26**, 259).

Diamid $C_{11}H_{12}O_2N_4 =$ $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Diäthylesters mit wäbr. Ammoniak in der Kälte (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **26**, 260). — F: 228° (Zers.).

b) **4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) vom Schmelzpunkt 159°**
 $C_{11}H_{10}O_4N_2 =$ $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Phenyl-5-acetyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit verd. Natronlauge (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **26**, 260 Anm. 1; Bu., PAPENDIECK, *B.* **28**, 223). — Krystalle mit 2H₂O (aus Äther + Ligroin). Wird im Vakuum wasserfrei (Bu., P.). F: 159° (Zers.) (Bu., D.; Bu., P.). — Beim Erhitzen des Silbersalzes im Kohlendioxid-Strom bildet sich 4-Phenyl-pyrazol (Bu., D.; Bu., P.). — $Ag_2C_{11}H_8O_4N_4$. Löslich in Ammoniak (Bu., P.). — $CaC_{11}H_8O_4N_4 + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (Bu., P.). — Salz des Phenylhydrazins $2C_6H_5N_2 + C_{11}H_{10}O_4N_2$ (Bu., P.).

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

1. **Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)** $C_{10}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von dioxyweinsäurem Natrium in eine konzentrierte wäbrige, auf 60—80° erwärmte Lösung von o-Phenylen-diamin (HINSBERG, KÖNIG, *B.* **27**, 2185; vgl. CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1929**, 645, 647). — Prismen mit 2H₂O (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (CH., Hu.; vgl. Hr., K.). Schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol (Hr., K.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad eine chinhydronartige Verbindung [blauschwarze Nadeln; zersetzt sich bei ca. 170°] (Hr., K.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° bildet sich [Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid (Syst. No. 4567) (PHILLIPS, *B.* **28**, 1656).



Monoamid $C_{10}H_7O_3N_3 = N_2C_6H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von [Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid in Benzol; man zerlegt es in kalter wäbriger Lösung durch Säuren (PHILLIPS, *B.* **28**, 1656; vgl. CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1929**, 648). — Nadeln. F: 190—195° (Zers.) (CH., H.; vgl. Ph.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (Ph.). — Gibt beim Behandeln mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung 3-Amino-chinoxalin-carbonsäure-(2) (S. 228) (Ph.). Wird durch heißes Wasser unter Bildung des sauren Ammoniumsalzes der Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) verseift (Ph.).

2. Dicarbonsäuren $C_{11}H_8O_4N_2$.

1. **5(bzw. 3)-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bzw. 4.5)** $C_{11}H_8O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$. B. Neben 4-Phenyl-pyrazol-dicarbon-
 $C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot N$ bzw. $C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot NH$
 säure-(3.5) beim Erhitzen von Phenylpropionsäuremethylester mit Diazoessigsäuremethylester
 auf 80—90° und Verseifen des Estergemisches mit Alkalilauge (BUCHNER, FRITSCH, *B.* **26**,
 257; BU., BEHAGHEL, *B.* **27**, 869, 3247 Anm. 3; vgl. SJOLLEMA, *A.* **279**, 253; KNORR, *B.* **28**,
 688; v. AUWERS, UNGEMACH, *B.* **66** [1933], 1205). Bei der Oxydation von 3 (bzw. 5)-Methyl-
 5 (bzw. 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat (Sj.). — F: ca. 235° (Zers.)
 (Sj.; vgl. a. BU., BE., *B.* **27**, 3247 Anm. 3). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser,
 ziemlich schwer in Äther (Sj.). — Liefert bei der Destillation 3 (bzw. 5)-Phenyl-pyrazol
 (Sj.; vgl. BU., F.). — $KC_{11}H_7O_4N_2$. Nadeln (Sj.).

1.5-Diphenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{17}H_{12}O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

B. Bei längerem Kochen von 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) mit Kalium-
 permanganat-Lösung (KNORR, LAUBMANN, *B.* **22**, 175; vgl. K., *B.* **26**, 113 Anm. 1). —
 Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$ (aus Essigsäure). F: 217—218° (K., L.). Leicht löslich in Alkohol und
 heißem Eisessig, schwer in Äther, Chloroform, Ligroin und Wasser (K., L.). — Gibt bei der
 Destillation 1.5-Diphenyl-pyrazol (K., L.; vgl. K.). — $NH_4C_{17}H_{11}O_4N_2$. Nadeln. F: 270°
 (Zers.) (K., L.). — $CaC_{17}H_{10}O_4N_2 + 2H_2O$. Nadeln (K., L.). — $BaC_{17}H_{10}O_4N_2 + H_2O$. Nadeln.
 Sehr schwer löslich in heißem Wasser (K., L.).

1.3-Diphenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_{17}H_{12}O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$

Bei längerem Kochen von 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) mit alk. Per-
 manganat-Lösung (KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 114). — Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt
 sich bei 190°. — Liefert beim Erhitzen auf 200—250° 1.3-Diphenyl-pyrazol. — $BaC_{17}H_{10}O_4N_2$
 (bei 110°). Nadeln.

2. **4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{11}H_8O_4N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot C \cdot NH \cdot N$

B. Neben 5 (bzw. 3)-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bzw. 4.5) beim Erhitzen von Phenyl-
 propionsäuremethylester mit Diazoessigsäuremethylester auf 80—90° und Verseifen des
 Estergemisches mit Alkalilauge (BUCHNER, FRITSCH, *B.* **26**, 257; BU., BEHAGHEL, *B.* **27**,
 869, 3247 Anm. 3; vgl. KNORR, *B.* **28**, 690; v. AUWERS, UNGEMACH, *B.* **66** [1933], 1205).
 Beim Erhitzen von α -Brom-zimtsäure-methylester mit Diazoessigsäuremethylester auf 80°
 bis 90° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkalilauge (BU., F.; vgl. BU., BE.,
B. **27**, 3247 Anm. 3; K.). Bei der Oxydation von 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)
 (F: 178°) mit Kaliumferricyanid in alkoh. Lösung (BU., DESSAUER, *B.* **26**, 260). Beim
 Kochen von 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-methylester-äthylester mit Salzsäure (BU.,
 v. D. HEIDE, *B.* **35**, 34). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei und
 schmilzt je nach Art des Erhitzens bei 243—246° unter Zersetzung (BU., v. D. H.). — Zerfällt
 beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und 4-Phenyl-pyrazol (BU., D.; BU., v. D. H.;
 BE., BU., *B.* **35**, 34).

4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-methylester-äthylester $C_{14}H_{14}O_4N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
 $CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot NH \cdot N$ bzw. $CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot N \cdot NH$

4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-methyläthylestern (S. 171, 172) bei der Einw. von
 Brom in Chloroform (BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* **35**, 33). — Rhomboeder oder Nadeln (aus Äther).
 F: 104—105°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5).

4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 =$

$C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
 $C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot NH \cdot N$
 dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (F: 79°) in Schwefelkohlenstoff (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **26**,
 259; BEHAGHEL, BU., *B.* **35**, 34). Aus 4-Phenyl-5-acetyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-
 diäthylester beim Behandeln mit Brom in Chloroform (BU., SCHÖDER, *B.* **35**, 785). — Nadeln
 (aus verd. Alkohol). F: 96° (BE., BU.; BU., SCH.).

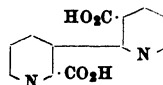
3. **2-Phenyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5)** $C_{11}H_8O_4N_2 =$

$HO_2C \cdot C \text{---} N$
 $HO_2C \cdot C \cdot NH$
 $\text{C} \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf d-Weinsäure-dinitrat in
 Gegenwart von Ammoniak (MAQUENNE, *C. r.* **111**, 115, 741; *A. ch.* [6] **24**, 542). — Blättchen.

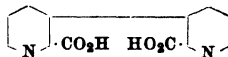
CC1(CCN(C1)C(=O)O)C(=O)O

220—221° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol. Leicht löslich in rauchender Salzsäure, sehr schwer in verd. Mineralsäuren. Reagiert gegen Lackmus sauer. — Gibt beim Erhitzen auf 125° 5-Phenyl-pyridazin-carbonsäure-(4), beim Erhitzen im Vakuum, zweckmäßig unter Zusatz von Bariumcarbonat, 4-Phenyl-pyridazin. — $3\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $\text{BaC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Blättchen. Zersetzt sich allmählich bei starkem Erhitzen.

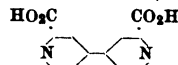
2. Dipyridyl-(2.3')-dicarbonsäure-(3.2') $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 1.5-Phenanthrolin (Bd. XXIII, S. 227) mit Kaliumpermanganat in Wasser, neben wenig Chinolinsäure (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 3, 588). — Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Triklin pinakoidal (v. LANG, *M.* 3, 591; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 697). Die wasserfreie Säure zersetzt sich bei ca. 214—215° unter Bildung von Dipyridyl-(2.3')-carbonsäure-(3) (Sk., V.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol (Sk., V.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 396. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,2 \times 10^{-4}$ (O.). Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat blutrot bis gelbrot (Sk., V.). Mit Bromwasser entsteht eine gelbe Färbung (Sk., V.). — Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit Ätzkalk Dipyridyl-(2.3') (Sk., V.). — Salze: Sk., V. — $\text{KC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grünlichblaue Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $\text{AgC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. — $\text{CaC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Blättchen. Löslich in Wasser. — $\text{BaC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HCl}$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser. — $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Orangerote Tafeln.



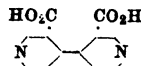
3. Dipyridyl-(3.3')-dicarbonsäure-(2.2') $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Phenanthrolin (Bd. XXIII, S. 228) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 583) oder mit Chromtrioxyd in Schwefelsäure oder Eisessig (KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* 42, 2616). — Körner oder Prismen mit $1/2\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 213° (unkorr.) unter Bildung von Dipyridyl-(3.3') und Kohlendioxyd (Sk., V.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Äther und Chloroform; die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat dunkelorange gelb (Sk., V.). — Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit Ätzkalk Dipyridyl-(3.3') (Sk., V.). — $\text{KC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Sk., V.). — $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Sk., V.). — $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$. Blätter. Zersetzt sich beim Erhitzen (Sk., V.). — $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{AgNO}_3$. Blätter. Verpufft beim Erhitzen (Sk., V.). — $\text{CuC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 3 1/2\text{H}_2\text{O}$. Blaue Nadeln. Unlöslich in Wasser (Sk., V.). — $\text{CaC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (Sk., V.). — $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Monoklin prismatisch (BÉZINA, *M.* 4, 589; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 698). Leicht löslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure (Sk., V.). — $2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Orange gelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Salzsäure (Sk., V.).



4. Dipyridyl-(4.4')-dicarbonsäure-(2.2') $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei 14-tägigem Stehenlassen von 2.2'-Dimethyl-dipyridyl-(4.4') mit Kaliumpermanganat-Lösung bei ca. 40° (HEUSER, STOEHR, *J. pr.* [2] 44, 405). — Wasserhaltige Nadeln. F: 247,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 180° Dipyridyl-(4.4') und Kohlendioxyd.



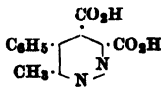
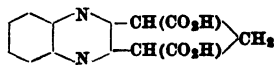
5. Dipyridyl-(4.4')-dicarbonsäure-(3.3') $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-dipyridyl-(4.4') bei der Einw. von Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STOEHR, WAGNER, *J. pr.* [2] 48, 10). — Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Krystallisiert aus heißer wäßriger Lösung wasserfrei. Zersetzt sich nicht bis 280°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 300° in Dipyridyl-(4.4') und Kohlendioxyd.



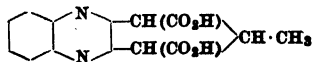
2. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_4N_2$.

1. 6-Methyl-5-phenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4)

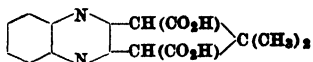
$C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 3-Methyl-4-phenyl-cinnolin (Bd. XXIII, S. 256) mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STOERMER, FINCKE, B. 42, 3132). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus verd. Salzsäure). F: 228—229° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, etwas leichter in Alkohol. Sehr schwer löslich in verd. Säuren. Leicht löslich in rauchender Salzsäure.

2. {[Cyclopenteno-(1')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-dicarbonsäure-(3'.5')¹⁾, 2.3-[α.α'-Dicarboxy-trimethylen]-chinoxalin $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = N_2C_{11}H_8(CO_2C_2H_5)_2$. B. Beim Erwärmen von Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (DIECKMANN, B. 35, 3208). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Leicht löslich in Chloroform, sonst schwer löslich. Die Lösungen fluorescieren grün. Löst sich in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure mit roter Farbe, die bei Zusatz von Eisessig bestehen bleibt, auf Zusatz von Wasser aber verschwindet.

3. {[4'-Methyl-cyclopenteno-(1')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-dicarbonsäure-(3'.5')¹⁾, 2.3-[β-Methyl-α.α'-dicarboxy-trimethylen]-chinoxalin $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

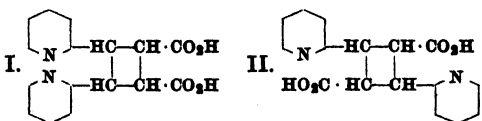
Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4N_2 = N_2C_{11}H_8(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$. B. Aus 2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester und o-Phenylendiamin in Alkohol (DIECKMANN, B. 32, 1932). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°. Die Lösungen in organischen Solvenzien fluorescieren grünblau. Die Lösungen in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure sind rot und werden auf Zusatz von Wasser farblos.

4. {[4'.4'-Dimethyl-cyclopenteno-(1')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-dicarbonsäure-(3'.5')¹⁾, 2.3-[β,β-Dimethyl-α.α'-dicarboxy-trimethylen]-chinoxalin $C_{16}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = N_2C_{11}H_8(CH_3)_2(CO_2CH_3)_2$. B. Beim Erwärmen von 1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester mit o-Phenylendiamin in methylalkoholischer Lösung (DIECKMANN, B. 32, 1934). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 187—188°.

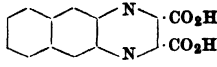
8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.1. 2.2'-Hydrazo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4') $C_{15}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

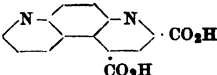
Diäthylester $C_{19}H_{20}O_4N_2 = N_2C_{13}H_{10}(CO_2C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von 2.2'-Azoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (S. 177) mit Zinkstaub und Essigsäure (DUVAL, C. r. 149, 402; Bl. [4] 7, 682). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165° (MAQUENNESCHER BLOCK). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei kurzem Kochen mit Quecksilberoxyd in Chloroform 2.2'-Azo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester.

2. Di-α-pyridyl-cyclobutan-dicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2$, Formel I oder II. Nach FEIST, Ar. 240, 191, 200 sind für die Bd. XXII, S. 51, Zeile 9 und 18 v. o. aufgeführten Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (?) diese Konstitutionsformeln in Betracht zu ziehen.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

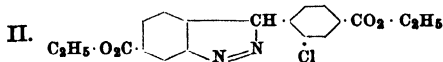
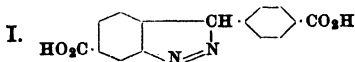
9. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-20} O_4 N_2$.1. Dicarbonsäuren $C_{14} H_8 O_4 N_2$.

1. **6,7-Benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2,3)** („2,3-Naphthochinoxalin-dicarbonsäure“) $C_{14} H_8 O_4 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2,3-Diamino-naphthalin mit Dioxyweinsäure in salzsaurer Lösung (FRIEDLAENDER, ZAKRZEWSKI, *B.* 27, 765). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 192°. 

2. **1,8-Phenanthrolin-dicarbonsäure-(2,4)** $C_{14} H_8 O_4 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-Phenyl-1,8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2923). — Niederschlag. *F.*: 248° (unkorr.). Schwer löslich in Eisessig. — $Ag_2 C_{14} H_8 O_4 N_2$. Amorpher Niederschlag. 

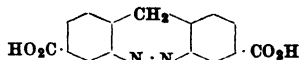
2. Dicarbonsäuren $C_{15} H_{10} O_4 N_2$.

1. **3-[4-Carboxy-phenyl]-indiazin-carbonsäure-(6)** $C_{15} H_{10} O_4 N_2$, Formel I.



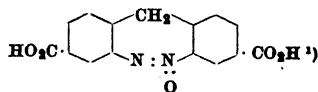
3-[2-Chlor-4-carbäthoxy-phenyl]-indiazin-carbonsäure-(6)-äthylester („o-Chlor-endo-azo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure-diäthylester“) $C_{19} H_{17} O_4 N_2 Cl$, Formel II. *B.* Neben 3-[2-Oxy-4-carbäthoxy-phenyl]-indiazin-carbonsäure-(6)-äthylester beim Erhitzen von „endo-Bisazo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure-diäthylester“ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4173) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° und nachfolgenden Einleiten von Chlorwasserstoff in die $C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot \text{indiazine} \cdot C O_2 \cdot C_2 H_5$ siedende alkoholische Lösung des Reaktionsgemisches (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 920; *C. r.* 144, 1224). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin.

2. **2,2'-Azo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')** $C_{15} H_{10} O_4 N_2$, s. nebenstehende Formel.



Diäthylester $C_{19} H_{19} O_4 N_2 = C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot C_6 H_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot C_6 H_4 \cdot C O_2 \cdot C_2 H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2,2'-Hydrazo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')-diäthylester (S. 176) mit Quecksilberoxyd in Chloroform (DUVAL, *C. r.* 149, 402; *Bl.* [4] 7, 683). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). *F.*: 233°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Pyridin und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Wird von Zinnchlorür in siedender salzsaurer Lösung zu 2,2'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')-diäthylester reduziert.

2,2'-Azoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4') $C_{15} H_{10} O_5 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2,2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')-diäthylester mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad, Versetzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge und Einleiten von Luft, neben 2,2'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4') (DUVAL, *C. r.* 149, 402; *Bl.* [4] 7, 527, 681). — Hellgelbe Krystalle. Löslich in Pyridin, unlöslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Chloroform. Löslich in Alkalilauge und in konz. Schwefelsäure.

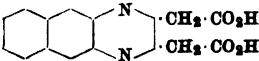


Diäthylester $C_{19} H_{19} O_5 N_2 = C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot C_6 H_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N}(\text{O}) \cdot C_6 H_4 \cdot C O_2 \cdot C_2 H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2,2'-Azoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4') mit Alkohol und viel konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 682). — Hellgelbe Nadeln (aus pyridinhaltigem Alkohol). *F.*: 224° (MAQUENNEScher Block). Löslich in Aceton, Essigsäure, Chloroform und Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Essigsäure 2,2'-Hydrazo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')-diäthylester.

¹⁾ Vgl. zu dieser Formulierung Bd. XVI, S. 620.

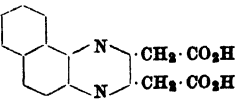
3. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4N_2$.

1. 6.7 - Benzo - chinoxalin - diessigsäure - (2.3)

(„2.3 - Naphthochinoxalin - diessigsäure“) $C_{16}H_{12}O_4N_2$,  s. nebenstehende Formel.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_2 = N_2C_{12}H_8(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei kurzem Erwärmen von β, β' -Dioxo-adipinsäure-diäthylester mit 2.3-Diamino-naphthalin in alkoh. Lösung (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 451). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139,5°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Äther und Essigsäure. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit 1 Mol Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad 2.3-[Carbäthoxy-acetonylen]-6.7-benzo-chinoxalin (S. 244).

2. 5.6-Benzo-chinoxalin-diessigsäure-(2.3)

(„1.2-Naphthochinoxalin-diessigsäure“) $C_{16}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Das Dikaliumsalz bildet sich beim Erwärmen des Diäthylesters mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 441). — Beim Kochen des Dikaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure erhält man 2.3-[Carboxy-acetonylen]-5.6-benzo-chinoxalin (S. 244) und 2.3-Acetonylen-5.6-benzo-chinoxalin (Bd. XXIV, S. 223). — $K_2C_{16}H_{10}O_4N_2$. Krystalle. 

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_2 = N_2C_{12}H_8(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von β, β' -Dioxo-adipinsäure-diäthylester mit 1.2-Diamino-naphthalin in alkoh. Lösung im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbad (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 440). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit 1 Mol Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad 2.3-[Carbäthoxy-acetonylen]-5.6-benzo-chinoxalin (S. 244).

4. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{22}O_4N_2$.1. 5.5' - Benzal - bis - [2.4 - dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{21}H_{22}O_4N_2 =$

$HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$

$CH_3 \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH(C_6H_5) \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3$

Diäthylester $C_{25}H_{30}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 28) mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Kaliumdisulfat auf 90—100° (FEIST, *B.* 35, 1653). — Krystalle. F: 188°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

5.5' - [4 - Nitro - benzal] - bis - [2.4 - dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{25}H_{29}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 28) mit p-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 120° (FEIST, *B.* 35, 1653). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

2. 4.4' - Benzal - bis - [2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{21}H_{22}O_4N_2 =$

$HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$

$CH_3 \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3$

Diäthylester $C_{25}H_{30}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 29) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 120° (FEIST, *B.* 35, 1651). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 228°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Wasser.

4.4' - Benzal - bis - [1-phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{27}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_5$. B. Durch Kondensation von 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 30) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat bei 120—130° (FEIST, *B.* 35, 1653). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol.

4.4' - [3 - Nitro - benzal] - bis - [2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{25}H_{29}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch Kondensation von 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 29) mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat bei 110° (FEIST, *B.* 35, 1651). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214°.

4.4' - [4 - Nitro - benzal] - bis - [2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{25}H_{29}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 29) mit 4-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 120° (FEIST, *B.* 35, 1651). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 275,5°.

10. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-22} O_4 N_2$.

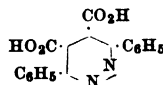
4,4'-Cinnamal-bis-[2,5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{23}H_{34}O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH(CH_3 \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$



Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$. B. Durch Kondensation von 2,5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 29) mit Zimtaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat bei 120° (F. EIST, B. 35, 1652). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 243°.

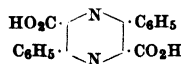
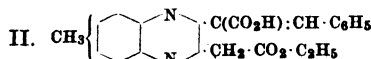
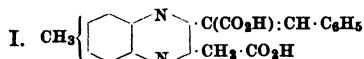
11. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-24} O_4 N_2$.1. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4N_2$.

1. 3,6-Diphenyl-pyrazin-dicarbonsäure-(4,5) $C_{18}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Diäthylester und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (PAAL, SCHULZE, B. 33, 3788). — Nadeln mit $2C_2H_5O$ (aus Alkohol). Schmilzt alkoholfrei bei 202° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $K_2C_{18}H_{10}O_4N_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_{18}H_{10}O_4N_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.



Diäthylester $C_{22}H_{20}O_4N_2 = N_2C_4(C_6H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Dibenzoyl-maleinsäurediäthylester (Bd. X, S. 919) mit Hydrazinhydrat in Eisessig (PAAL, SCHULZE, B. 33, 3788). In geringer Menge beim Kochen von Dibenzoylfumarsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in Eisessig (P., SCH., B. 33, 3793). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Äther und Benzol.

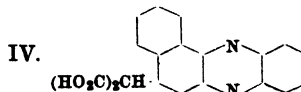
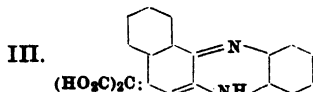
2. 3,6-Diphenyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2,5) $C_{18}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-pyrazin mit 20%iger Kaliumpermanganat-Lösung (KOLB, A. 291, 278). — Nadeln (aus Wasser). F: 190°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 150—180° in Kohlendioxyd und 2,5-Diphenyl-pyrazin. Das Silbersalz gibt beim Erwärmen mit Äthyljodid den Diäthylester (F: 104°). — $Ag_2C_{18}H_{10}O_4N_2$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. Bei längerem Kochen der wäBr. Lösung erfolgt Reduktion zu metallischem Silber.

2. α -[6(oder 7)-Methyl-3-carboxymethyl-chinoxalyl-(2)]-zimtsäure $C_{30}H_{18}O_4N_2$, Formel I.

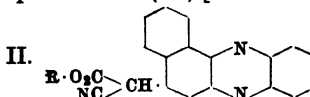
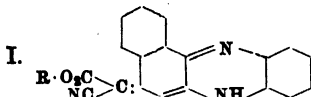
α -[6(oder 7)-Methyl-3-(carbäthoxy-methyl)-chinoxalyl-(2)]-zimtsäure $C_{23}H_{20}O_4N_2$, Formel II. B. Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von 1 Mol alkoh. Natronlauge auf 6-Methyl-2,3-[benzal-carbäthoxy-acetonylen]-chinoxalin (S. 245) (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, Bl. [3] 25, 722). — Beim Versetzen des Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure erhält man wieder 6-Methyl-2,3-[benzal-carbäthoxy-acetonylen]-chinoxalin. — $NaC_{22}H_{19}O_4N_2$. Orange-rote Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol.

12. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-26} O_4 N_2$.

3-[Dicarboxy-methylen]-3,10-dihydro-1,2-benzo-phenazin bzw.
 3-[Dicarboxy-methyl]-1,2-benzo-phenazin $C_{19}H_{14}O_4N_2$, Formel III bzw. IV.



3-[Carbomethoxy-cyan-methylen]-3.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin bzw. **3-[Carbomethoxy-cyan-methyl]-1.2-benzo-phenazin** $C_{20}H_{18}O_2N_2$, Formel I bzw. II ($R = CH_3$). B. Beim Kochen von 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[carbomethoxy-cyan-

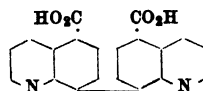


methid]-(4) (Bd. X, S. 1030) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat in Alkohol (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, C. 1907 I, 1130). — Violettbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Wasser, Äther und Petroläther. Die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist in durchfallendem Licht kirschrot, in auffallendem Licht rotviolett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

3-[Carbäthoxy-cyan-methylen]-3.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin bzw. **3-[Carbäthoxy-cyan-methyl]-1.2-benzo-phenazin** $C_{21}H_{18}O_4N_2$, Formel I bzw. II ($R = C_2H_5$). B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[carbäthoxy-cyan-methid]-(4) (Bd. X, S. 1030) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat in Alkohol zum Sieden (SACHS, CRAVERI, B. 38, 3695). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 156—159°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester.

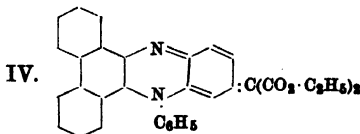
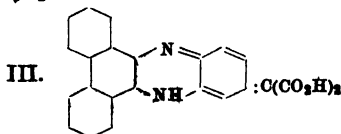
13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4N_2$.

Dichinoly-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5') $C_{30}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 42, 651). Neben wenig 5'-Methyl-dichinoly-(8.8')-carbonsäure-(5) bei der Oxydation von 5.5'-Dimethyl-dichinoly-(8.8') mit Chromtrioxyd in ca. 70%iger Schwefelsäure unterhalb 30° (J., N., B. 42, 638). Bei der Oxydation von 5'-Methyl-dichinoly-(8.8')-carbonsäure-(5) mit Chromschwefelsäure (J., N., B. 42, 639). — Krystalle. F: 415° (Zers.) (J., N., B. 42, 642). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; unlöslich in kalter 20%iger Salzsäure. — Liefert bei der trocknen Destillation unter vermindertem Druck Dichinoly-(8.8')-carbonsäure-(5), Dichinoly-(8.8') und eine Verbindung $C_{18}H_{12}N_2$ vom Schmelzpunkt 182—187°. — $(NH_4)_2C_{30}H_{18}O_4N_2 + H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser. — $K_2C_{30}H_{18}O_4N_2 + 5H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{30}H_{18}O_4N_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser.



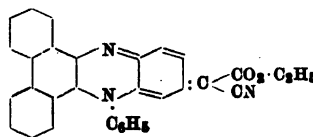
14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4N_2$.

6-[Dicarboxy-methylen]-6.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{22}H_{14}O_4N_2$, Formel III.



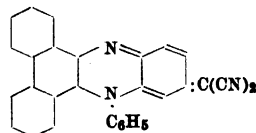
10-Phenyl-6-[dicarbäthoxy-methylen]-6.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{27}H_{20}O_4N_2$, Formel IV. B. Beim Erhitzen von Flavindulinbromid (Bd. XXIII, S. 327) mit Natriumäthyläthylester in alkoholisch-wässriger Natronlauge zum Sieden (SACHS, BARGELIN, B. 38, 1744; B., G. 35 II, 593). — Dunkelgrüne, violett-schimmernde Krystalle. F: ca. 215° (Z.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Benzol und heißem Alkohol, leicht löslich in Chloroform (B.). Die Lösung in heißem Alkohol ist grünblau, die Lösung in Eisessig olivgrün; die Chloroform-Lösung wird durch Chlorwasserstoff gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot (S., B.; B.).

10-Phenyl-6-[carbäthoxy-cyan-methylen]-6.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{28}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Flavindulinbromid (Bd. XXIII, S. 327) mit Cyanessigsäureäthylester in alkoholisch-wässriger Natronlauge zum Sieden (SACHS, BARGELIN, B. 38, 1744; B., G. 35 II, 594). — Dunkelgrüne, violett-



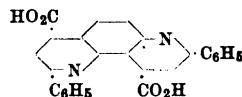
schimmernde Krystalle. Schmilzt nicht bis 285° (B.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther, schwer in Benzol, sehr leicht in Chloroform (B.). Die Lösung in heißem Alkohol ist intensiv blaugrün; konz. Salzsäure bewirkt keinen Farbumschlag; die Lösung in Eisessig ist grünblau; die intensiv rote Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Wasser eine grüne Fällung (S., B.; B.).

10-Phenyl-6-[dicyan-methylen]-6.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{29}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Flavindulinbromid (Bd. XXIII, S. 327) mit Malonsäuredinitril in alkoholisch-wäßriger Natronlauge zum Sieden (SACHS, BARGELLINI, B. 36, 1745; B., G. 35 II, 595). — Dunkelgrüne, violetschimmernde Krystalle. Schmilzt nicht bis 280° (S., B.; B.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln (S., B.; B.). Die Lösungen sind grün bis blaugrün; die rote Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Wasser eine grüne Fällung (S., B.; B.).



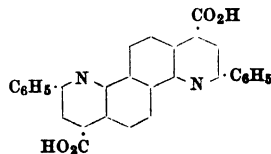
15. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-36} O_4 N_2$.

2.6-Diphenyl-1.5-phenanthrolin-dicarbonsäure-(4.8) $C_{28}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Ist von BODFORS, A. 455 [1927], 49, 58 als N.N'-Bis-[α -carboxy-cinnamal]-m-phenyldiamin erkannt worden und dementsprechend Bd. XIII, S. 51 abgehandelt.



16. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-42} O_4 N_2$.

2.2'-Diphenyl-[chinolino-8'.7':7.8-chinolin]-dicarbonsäure-(4.4')¹⁾, **6'.6"-Diphenyl-[dipyridino-2'.3':1.2; 2".3":5.6-naphthalin]-dicarbonsäure-(4'.4")** („Py- $\alpha\alpha'$ -Diphenyl-1.5-naphthodichinolin-Py- $\gamma\gamma'$ -dicarbonsäure“) $C_{30}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und 1.5-Diamino-naphthalin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (FINGER, SPITZ, J. pr. [2] 79, 449). — Hellgelbe Nadeln (aus Pyridin).



C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_6 N_2$.

1. Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5) $C_6H_6O_6N_2 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$

B. Beim Verseifen des Trimethylesters mit Alkalilauge oder siedendem Barytwasser (BUCHNER, B. 21, 2640; BU., WITTER, A. 273, 243, 244; vgl. CURTIUS, JAY, J. pr. [2] 39, 56; DARAPSKY, B. 43 [1910], 1119). Beim Behandeln des Triäthylesters mit alkoh. Natronlauge (SILBERRAD, ROY, Soc. 89, 180). — Hygroskopische Nadeln. F: 220° (Zers.) (BU.; BU., W.; vgl. C., J.; D.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther (BU., W.). Sehr unbeständig (BU., W.). — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen im Kohlendioxid-Strom Pyrazol (BU., W.). — $Ag_2C_6H_4O_6N_2$. Niederschlag (BU.; W.; S., R.). — $Ba_3(C_6H_4O_6N_2)_2$ (bei 180°). Schwer löslich (BU., W.; vgl. C., B. 18, 1303; C., J.; D.).

Trimethylester $C_9H_{12}O_6N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$. B. Beim Kochen von

Diazoessigsäuremethylester mit Fumarsäuredimethylester oder Maleinsäuredimethylester in Ligroin (BUCHNER, WITTER, A. 273, 239, 245; vgl. BU., B. 21, 2639; BU., W., B. 23, 2584; vgl. a. v. AUWERS, KÖNIG, A. 496 [1932], 38, 46). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester für sich auf 115—120° (CURTIUS, B. 18, 1302; C., JAY, J. pr.

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2] **39**, 56; vgl. DARAPSKY, *B.* **43** [1910], 1117). — Krystalle (aus Äther oder Wasser). F: 61° (Bu., W., A. **273**, 240). Sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien (Bu., W., A. **273**, 240). — Zerfällt bei der Destillation in Stickstoff und trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (Bd. IX, S. 972) (Bu., B. **21**, 2641; Bu., W., B. **23**, 2584; A. **273**, 241, 245; **284**, 219, 220). Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sofort (Bu., B. **21**, 2640; Bu., W., A. **273**, 240). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte bildet sich Oxalsäure (Bu., W., A. **273**, 241). Verhalten gegen verd. Mineralsäuren: Bu., B. **21**, 2640; Bu., W., A. **273**, 241; D., B. **45** [1912], 799; **46** [1913], 219. — $AgC_9H_{11}O_6N_2$. Zersetzt sich bei 60° (Bu., W., A. **273**, 242).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben anderen $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$

Produkten bei längerem Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester für sich auf dem Wasserbad (BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* **34**, 346, 347; vgl. CURTIUS, *B.* **18**, 1302; C., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 55; DARAPSKY, *B.* **43** [1910], 1121). Entsteht auch aus Diazoessigester bei jahrelangem Aufbewahren im Licht, beim Behandeln in absolut-ätherischer Lösung mit Kupferpulver in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre bei Wasserbad-Temperatur (SILBERRAD, ROY, *Soc.* **89**, 179, 181) oder beim Erwärmen in Ligroin bei Gegenwart von Platin, Quecksilber oder Aluminium (LOOSE, *J. pr.* [2] **79**, 507). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Diazoessigester mit Benzol im Rohr auf $130\text{--}135^\circ$ (BRAREN, Bu., *B.* **34**, 989, 990; vgl. Bu., v. D. H., *B.* **34**, 347 Anm. 1) oder mit Toluol auf 118° (Bu., FELDMANN, *B.* **36**, 3513). — Nadeln (aus Alkohol). F: $98\text{--}99^\circ$ (Bu., v. D. H.; L.), 99° (Bu., F.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform (S., R.; vgl. a. Bu., v. D. H.). — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sofort (Bu., v. D. H.). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester (Bu., v. D. H.).

Dimethylester $-(4.5 \text{ oder } 3.4) \text{-amid} \text{-}(3 \text{ oder } 5)$ $C_8H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} C \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. $CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$ oder $H_2N \cdot OC \cdot HC \cdot NH \cdot N$ v. AUWERS, CAUER, A. **470** [1929], 286; v. AU., UNGEMACH, *B.* **66** [1933], 1198. — B. Beim Erhitzen von Diazoessigsäureamid mit Fumarsäuredimethylester auf 70° (BUCHNER, WITTER, A. **273**, 243). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 108° . Sehr leicht löslich in Alkohol.

Triamid $C_6H_9O_3N_5 = H_2N \cdot OC \cdot HC \text{---} C \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Behandeln von Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trimethylester mit alkoh. Ammoniak (BUCHNER, WITTER, A. **273**, 243). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 230° .

2. Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6N_2$.

1. Δ^2 -*Pyrazolin-dicarbonsäure*-(3.5)-*essigsäure*-(5) $C_7H_8O_6N_2 = H_3C \text{---} C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot C : N \cdot NH$

Trimethylester $C_{10}H_{14}O_6N_2 = H_3C \text{---} C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei mehrwöchigem Stehenlassen von Diazoessigsäuremethylester mit Itaconsäuredimethylester (BUCHNER, WITTER, *B.* **27**, 868; Bu., DESSAUER, *B.* **27**, 879). — Nadeln (aus Äther oder Wasser). F: 91° (Bu., D.). — Gibt beim Erhitzen auf $160\text{--}180^\circ$ bei 35 mm Druck ein Estergemisch, das beim Verseifen mit siedender Natronlauge Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-essigsäure-(1) (Bd. IX, S. 972) und eine ungesättigte Säure liefert (Bu., W.; Bu., D.; vgl. a. v. AUWERS, KÖNIG, A. **496** [1932], 252).

2. Δ^2 -*Methyl-pyrazolin-tricarbonsäure*-(3.4.5) $C_7H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot HC \text{---} C(CH_3) \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot C : N \cdot NH$

Trimethylester $C_{10}H_{14}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. $CH_3 \cdot O_2C \cdot C : N \cdot NH$ v. AUWERS, CAUER, A. **470** [1929], 291; v. AU., KÖNIG, A. **496** [1932], 28, 32, 39, 40; v. AU., UNGEMACH, *B.* **66** [1933], 1198. — B. Bei allmählichem Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester mit Citraconsäuredimethylester von 60° auf 120° (BUCHNER, WITTER, *B.* **27**, 868; Bu., DESSAUER, *B.* **27**, 877). — Prismen (aus Äther). F: 86° (Bu., D.). — Liefert beim Erhitzen auf $170\text{--}190^\circ$ unter 25 mm Druck 1-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (Bd. IX, S. 973) (Bu., W.; Bu., D.).

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6N_2$.

Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5) $C_6H_4O_6N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot C \cdot \overset{\parallel}{N}H \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$. B. Bei der Einw.

alkal. Permanganat-Lösung auf 3.4.5-Trimethyl-pyrazol (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] 52, 48), auf 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (KNORR, ROSENGARTEN, *A.* 279, 241) oder auf 4-Methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (WOLFF, *A.* 325, 183). Beim Verseifen des Trimethylesters (BUCHNER, *B.* 22, 845; B., FRITSCH, *A.* 273, 252, 256) oder Triäthylesters (B., v. D. HEIDE, *B.* 34, 348) mit Mineralsäuren. — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Ist bei 120° wasserfrei (B., F.; vgl. a. v. ROTH.; K., Ros.). F: 233° (Zers.) (B.; B., F.). Leicht löslich in Wasser (W.). — Liefert bei langsamem Erhitzen auf $230\text{--}240^\circ$ Pyrazol (B.; B., F.; B., v. D. H.), bei schnellem Erhitzen erhält man neben Pyrazol Pyrazol-carbonsäure-(4) (B., F.; vgl. K., *A.* 279, 232). Wird von kalter sodaalkalischer Permanganat-Lösung nicht angegriffen (B.). — $NaC_6H_3O_6N_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (B.). — $KC_6H_3O_6N_2$. Nadeln (v. ROTH.; K., Ros.). — $Ag_3C_6H_3O_6N_2$ (v. ROTH.; vgl. B.).

Trimethylester $C_9H_{10}O_6N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot O_2C \cdot C \cdot \overset{\parallel}{N}H \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$. B. Bei der Einw. von

Diazoessigsäuremethylester auf Acetylendicarbonsäuredimethylester in Äther unter Kühlung (BUCHNER, *B.* 22, 843; vgl. B., FRITSCH, *A.* 273, 252). Beim Erwärmen von Diazoessigsäuremethylester mit Brommaleinsäuredimethylester auf dem Wasserbad (B., F., *A.* 273, 255). — Krystalle (aus Methanol, Äther oder Wasser). Triklin (MUTHMANN, *A.* 273, 252). F: 118° (B.; B., F.). Leicht löslich in Methanol, ziemlich schwer in Äther (B.). — Liefert beim Erhitzen auf 220° [Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-methylester-(5 bezw. 3)]-3.4 (bezw. 4.5)-anhydrid (Syst. No. 4602) (B.).

Triäthylester $C_{11}H_{16}O_6N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot \overset{\parallel}{N}H \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$. B. Beim Behandeln von

Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester mit Brom in Chloroform (BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* 34, 347). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Wird im Vakuum wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 71° , wasserfrei bei 91° . — Ist gegen sodaalkalische Permanganat-Lösung beständig.

1-Phenyl-pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5) $C_{11}H_8O_6N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot C \cdot \overset{\parallel}{N}(C_6H_5) \cdot \overset{\parallel}{N} \end{array}$.

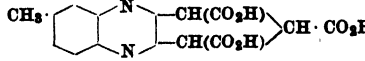
B. Aus dem durch Oxydation der 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) entstehenden Gemisch von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 179; vgl. STOLZ, *B.* 33, 263; BÜLOW, *B.* 33, 3267). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Äther). Wird bei ca. 135° wasserfrei (K., L.). F: 184° (K., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform (K., L.). — Liefert bei der Destillation 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) und wenig 1-Phenyl-pyrazol (K., L.). — $BaC_{11}H_6O_6N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (K., L.).

3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6N_2$.

Pyrazintricarbonsäure $C_7H_4O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. $HO_2C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} CO_2H$
B. Neben 2.5-Dimethyl-pyrazin-carbonsäure-(3) beim Behandeln von 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrazin mit Kaliumpermanganat-Lösung (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 490; 55, 249). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus Aceton). Schmilzt wasserfrei bei 180° unter Zersetzung (St., *J. pr.* [2] 55, 250). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol (St., *J. pr.* [2] 55, 250). — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) und Pyrazin-dicarbonsäure-(2.6) (St., *J. pr.* [2] 55, 253). — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrosulfat eine intensiv rotviolette Färbung (St., *J. pr.* [2] 55, 250). — Salze: St., *J. pr.* [2] 55, 251. — $Ag_3C_7H_2O_6N_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Ca_3(C_7H_2O_6N_2)_2 + 12H_2O$. Nadeln. Verliert bei 160° ca. $9H_2O$. Sehr schwer löslich auch in heißem Wasser. — $Sr_3(C_7H_2O_6N_2)_2 + 12H_2O$. Nadeln. Verliert bei 150° $10H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_2O_6N_2)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Verliert bei 190° $3H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cd_3(C_7H_2O_6N_2)_2 + 9H_2O$. Prismen. Verliert bei 155° $8H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6N_2$.

6-Methyl-{cyclopenteno-(1')}-1'2':2.3-chinoxalin}-tricarbonsäure-(3'4'5')¹⁾, 6-Methyl-2.3-[α,β,α' -tricarboxy-trimethylen]-chinoxalin $C_{15}H_{11}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel.

Triäthylester $C_{21}H_{24}O_6N_2 = N_2C_{11}H_8(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$.  CH_3 . B . Beim Erwärmen von Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester mit 3.4-Diamino-toluol in verd. Alkohol (WISLICIENUS, SCHWANHÄUSER, *A.* 207, 110). — Nadeln (aus Alkohol). F : 141–142°.

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8N_2$.

Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5) $C_9H_5O_8N_2 = HO_2C \cdot HC \cdot C(CO_2H) \cdot CH_3 \cdot CO_2H$.

$HO_2C \cdot C : N \cdot NH$. Zur Konstitution vgl. DARAPSKY, *B.* 43 [1910], 1099, 1100; 45 [1912], 797; 46 [1913], 218; vgl. jedoch v. AUWERS, KÖNIG, *A.* 496 [1932], 39, 40. — *B.* Beim Kochen der höherschmelzenden Form des Tetramethylesters mit Barytwasser (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 55; vgl. C., KOCH, *B.* 18, 1301). — Nadeln (aus Aceton). Sehr hygroskopisch (C., J.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., K.). — $Ba_2C_8H_4O_8N_2$ (bei 150°). Krystallinisch. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln (C., K.; C., J.).

Trimethylester $C_{11}H_{14}O_8N_2 = N_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf die niedrigerschmelzende Form des Tetramethylesters (BUCHNER, WITTER, *B.* 27, 875). — Nadeln (aus Wasser). F : 167°. Löslich in Soda-Lösung.

Tetramethylester $C_{12}H_{16}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Ist in $CH_3 \cdot O_2C \cdot C : N \cdot NH$ zwei diastereoisomeren Formen bekannt (BUCHNER, WITTER, *B.* 27, 870, 873; DARAPSKY, *B.* 43 [1910], 1100; 45 [1912], 799; 46 [1913], 222; vgl. jedoch v. AUWERS, KÖNIG, *A.* 496 [1932], 39, 40). — *B.* Ein Gemisch beider Formen mit vorwiegendem Gehalt an dem niedrigerschmelzenden Isomeren entsteht beim Erwärmen von Aconitsäure-trimethylester mit Diazo-essigsäuremethylester auf dem Wasserbad (*B.*, *W.*, *B.* 27, 873; vgl. D., *B.* 43, 1108; 45, 799; v. AU., KÖ., *A.* 496, 50). Ein hauptsächlich aus der höherschmelzenden Form bestehendes Gemisch der beiden Isomeren bildet sich bei der Zersetzung von Diazobornsteinsäure-dimethylester durch längeres Aufbewahren oder schneller durch Erhitzen (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1299; C., JAY, *J. pr.* [2] 39, 53; vgl. D., *B.* 43, 1110; 45, 799; 46, 219). Das höherschmelzende Isomere entsteht aus dem niedrigerschmelzenden durch Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte (*B.*, *W.*, *B.* 27, 874; vgl. hierzu v. AU., KÖ., *A.* 496, 40, 50).

a) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Methanol). F : 104° (BUCHNER, WITTER, *B.* 27, 873). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Wasser. Löslich in ca. 2 Tln. siedendem Methanol. — Liefert bei der Destillation unter 40 mm Druck Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-essigsäure-(1)-tetramethylester (Bd. IX, S. 992). Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sofort. Geht bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte in die höherschmelzende Form über. Bei der Einw. von konz. Salzsäure bildet sich Δ^2 -Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5)-trimethylester (s. o.).

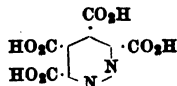
b) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Methanol), Prismen (aus Wasser und Alkohol). F : 153° (BUCHNER, WITTER, *B.* 27, 873, 874; vgl. CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1301; C., JAY, *J. pr.* [2] 39, 54). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (C., K.; C., J.). Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Methanol (*B.*, *W.*). Schwer löslich in siedendem Äther, kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol (C., K.; C., J.). — Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-essigsäure-(1)-tetramethylester (Bd. IX, S. 992) (*B.*, *W.*; C., J.; vgl. DARAPSKY, *B.* 43, 1111). Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sofort (*B.*, *W.*). Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Kochen (C., J.). Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (*B.*, *W.*; C., K.; C., J.). Liefert beim Kochen mit Säuren kein Hydrazin (C., J.; vgl. D., *B.* 45, 799; 46, 219).

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

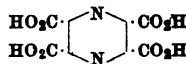
2. Tetracarbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_8 N_2$.

Tetracarbonsäuren $C_6 H_4 O_8 N_2$.

1. **Pyridazintetracarbonsäure** $C_6 H_4 O_8 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenazon (Bd. XXIII, S. 222) mit Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung (TAUBER, *B.* 28, 452). — Beim Erwärmen der Salze mit verd. Mineralsäuren bildet sich Pyridazin-dicarbonssäure-(4.5). — $KC_6 H_4 O_8 N_2 + H_2 O$. Krystalle. Triklin (Fock, *Z. Kr.* 32, 255). Zersetzt sich oberhalb 160° . — $K_2 C_6 H_4 O_8 N_2$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Gibt in wäbr. Lösung mit Ferrosulfat eine bordeauxrote Färbung.

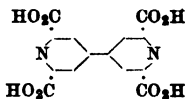


2. **Pyrazintetracarbonsäure** $C_6 H_4 O_8 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Tetramethylpyrazin in alkal. Lösung (WOLFF, *B.* 20, 429; 26, 721). — Blättchen mit $1 H_2 O$. F: $204-205^\circ$ (Zers.) (W., *B.* 26, 722). Leicht löslich in warmem Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (W., *B.* 26, 722). — Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes mit Wasser auf ca. 200° erhält man Pyrazin-dicarbonssäure-(2.5), Pyrazin und andere Produkte (W., *B.* 26, 722; vgl. STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 453; 55, 255). — Gibt mit Ferrosulfat eine violette bis kirschrote Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet (W., *B.* 26, 722). — $Na_2 C_6 H_4 O_8 N_2 + 2 H_2 O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *B.* 26, 722). — $Ag_2 C_6 H_4 O_8 N_2$. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (W., *B.* 20, 429). — $Ag_4 C_6 O_8 N_2 + \frac{1}{2} H_2 O$. Fast unlöslich in Wasser (W., *B.* 26, 722). — $Ca_4 C_6 O_8 N_2 + 2 \frac{1}{2} H_2 O$. Fast unlöslich in Wasser (W., *B.* 26, 722). — $Ba_4 C_6 O_8 N_2 + 1 \frac{1}{2} H_2 O$. Fast unlöslich in Wasser (W., *B.* 26, 722).



3. Tetracarbonsäuren $C_n H_{2n-20} O_8 N_2$.

Dipyridyl-(4.4')-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6') $C_{14} H_8 O_8 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.6.2'.6'-Tetramethyl-dipyridyl-(4.4') mit Kaliumpermanganat-Lösung bei ca. 45° (HUTH, *B.* 31, 2282; 32, 2211). — Nadeln (aus salpetersäurehaltigem Wasser). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 200° Dipyridyl-(4.4') (H., *B.* 31, 2282). — Salze: H., *B.* 32, 2211. — $Cu_2 C_{14} H_8 O_8 N_2$. Grün, amorph. — $Ca_2 C_{14} H_8 O_8 N_2$. Krystallinisch. Unlöslich. — $Ba_2 C_{14} H_8 O_8 N_2$. Unlöslich.



E. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

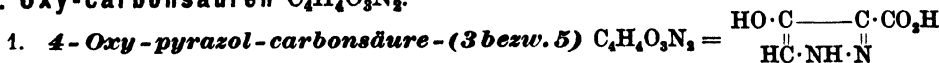
a) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-2} O_3 N_2$.

1. **Oxymethyl-diazomethan-carbonsäure, β -Oxy- α -diazopropionsäure** $C_3 H_4 O_3 N_2 = \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} < \begin{smallmatrix} CO_2H \\ C \\ CH_2 \cdot OH \end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. Bd. XXIII, S. 25 Anm.

Äthylester $C_5 H_8 O_3 N_2 = (N_2)C(CH_3 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf salzsauren α, β -Diamino-propionsäure-äthylester in konzentrierter wäbriger Lösung (CURTIUS, MÜLLER, *B.* 37, 1278). — Gelbes Öl.

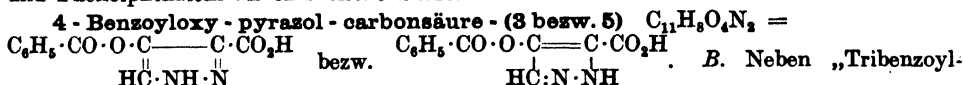
2. **Oxy-carbonsäure** $C_6 H_8 O_3 N_2 = N \leq \begin{smallmatrix} C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H) \\ C(OH) \end{smallmatrix} \text{---} NH$.

Verbindung $C_{22} H_{21} O_3 N_2 S_2 = N \leq \begin{smallmatrix} C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5) \\ C(S \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5) \end{smallmatrix} \text{---} N \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5) : N \cdot C_6 H_5$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Benzylchlorid auf ω -Phenyl-ms. ω' -[carboxy-isopropyliden]-dithiobiuret (S. 205) in alkoholisch-wäbriger Natronlauge (FROMM, PHILIPPE, *B.* 32, 845). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133° .

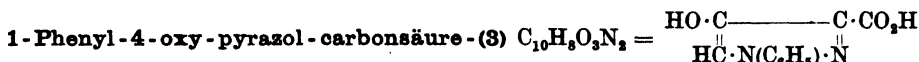
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.1. Oxy-carbonsäuren $C_4H_4O_3N_2$.

bezw. $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{HC} : \text{N} \cdot \text{NH} \end{array}$ bezw. desmotrope Oxo-Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz der Tetron-

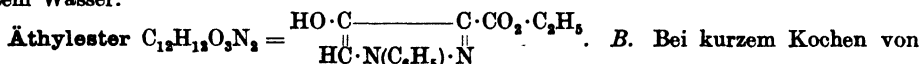
säurediazosulfonsäure (Bd. XVII, S. 553) beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad und Fällen mit Salzsäure (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, A. 313, 6). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt unter Kohlendioxyd-Abspaltung bei $204\text{--}205^\circ$, bei raschem Erhitzen bei $208\text{--}210^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf $200\text{--}210^\circ$ 4-Oxy-pyrazol (Bd. XXIII, S. 351). Reduziert sehr leicht Silber-Lösung. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette, mit Natriumnitrit eine gelbrote Färbung. Verhält sich bei der Titration mit 0,1 n-Kalilauge und Phenolphthalein als einbasische Säure.



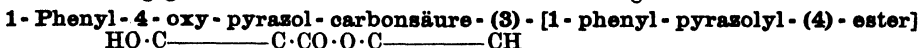
oxypyrazolcarbonsäure“ (s. u.) bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Oxy-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5) in eisgekühlter Soda-Lösung (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, A. 313, 7). Beim Schütteln einer Lösung von tetronsäurediazosulfonsäurem Natrium (Bd. XVII, S. 553) in kalter Natronlauge mit Benzoylchlorid (W., L.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: $210\text{--}212^\circ$ (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.



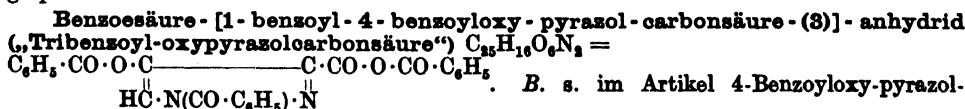
bezw. desmotrope Oxo-Form. *B.* Bei kurzem Kochen von γ -Brom- β -oxo- α -phenylhydrazonobuttersäure-äthylester (Bd. XV, S. 364) mit verd. Natronlauge (WOLFF, FERTIG, A. 313, 13). — Wasserfreie Prismen (aus Benzol oder Chloroform) oder Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei $153\text{--}154^\circ$. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf $220\text{--}250^\circ$ 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol (Bd. XXIII, S. 352) und 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-[1-phenyl-pyrazolyl-(4)-ester] (s. u.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Säure erhält man 1-Phenyl-4-oxo-5-oximino-pyrazolin-carbonsäure-(3) (S. 250). Liefert mit Diazobenzol in alk. Lösung 5-Benzolazo-1-phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3784). — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue, mit Natriumnitrit und Salzsäure eine gelbrote Färbung. Verhält sich bei der Titration mit 0,1 n-Kalilauge und Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — $AgC_{10}H_7O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser). Lichtempfindlich. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.



γ -Brom- β -oxo- α -phenylhydrazonobuttersäure-äthylester (Bd. XV, S. 364) mit Kaliumacetat in alkoh. Lösung (WOLFF, FERTIG, A. 313, 15; vgl. CHATTAWAY, LYE, C. 1933 I, 1611). — Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.*: $84\text{--}85^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure und in Natronlauge. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.



Neben 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) auf $220\text{--}250^\circ$; man trennt durch Kochen mit Wasser, wobei nur 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol in Lösung geht (WOLFF, FERTIG, A. 313, 17, 19). — Nadeln (aus 80% igem Alkohol). *F.*: 177° . Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Wird durch heiße Natronlauge in 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol und 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) gespalten.



carbonsäure-(3 bzw. 5) (S. 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (WOLFF, LÜTTINGHAUS, A. 313, 7). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther. Wird durch Natronlauge sehr leicht verseift.

2. **5(bzw. 3) - Oxy - pyrazol - carbonsäure - (3 bzw. 5)** $C_4H_4O_3N_2 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} & \text{bzw.} & \text{HC} \text{=C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} & & \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \end{array}$$
 ist desmotrop mit Pyrazolon-(5 bzw. 3)-carbonsäure-(3 bzw. 5), S. 205.

1 - Phenyl - 5 - äthoxy - pyrazol - carbonsäure - (3) $C_{11}H_{11}O_3N_2 =$

$$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$$
 B. Der Äthylester entsteht neben 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) und deren Äthylester beim Sättigen einer alkoholischen oder besser einer essigsauren Lösung von Oxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon bei 0° mit Chlorwasserstoff und Erwärmen auf 60° oder bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Oxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon bei 0°; man verseift den Äthylester durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (WALKER, Am. 14, 579, 580). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (S. 206). — $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Tafeln (aus Wasser). — $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2 =$

$$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$$
 B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83—84° (WALKER, Am. 14, 580). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, unlöslich in Wasser.

3. **3(bzw. 5) - Oxy - pyrazol - carbonsäure - (4)** $C_4H_4O_3N_2 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{OH} & & \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{HC} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} & & \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$
 ist desmotrop mit Pyrazolon-(3 bzw. 5)-carbonsäure-(4), S. 208.

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_3N_2$.

1. **α -Oxy- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure, β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-milchsäure** $C_6H_8O_3N_2 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \text{---} \text{N} & & \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \\ \text{HC} \cdot \text{NH} & \text{bzw.} & \text{HC} \cdot \text{NH} \end{array}$$

$$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{N}$$

Linksdrehende Form (vgl. PYMAN, Soc. 99 [1911], 1390, 1401; LUTZ, JIRGENSONS, B. 65 [1932], 789). B. Aus salzsaurem l-Histidin (Syst. No. 3776) und Silbernitrit in wäßr. Lösung (FRÄNKEL, M. 24, 237; vgl. KNOOP, WINDAUS, B. Ph. P. 7, 145). — Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser oder verd. Alkohol) (Fr.). F: 204° (Zers.) (Fr.). — Gibt bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in gekühlter Schwefelsäure [Imidazyl-(4 bzw. 5)]-essigsäure (S. 121) (KNOOP, B. Ph. P. 10, 114, 118). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure erhält man [Imidazyl-(4 bzw. 5)]-glyoxylsäure (S. 219) und Imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5) (S. 117) (KN.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure (S. 122) (KN., W.). Liefert beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd eine nicht näher untersuchte, bei 216° schmelzende, in siedendem Wasser fast unlösliche Verbindung¹⁾ (Fr.).

2. **[4(bzw. 5) - Methyl - imidazyl - (5 bzw. 4)] - glykolsäure** $C_6H_8O_3N_2 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{N} & & \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} & \text{bzw.} & \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \end{array}$$

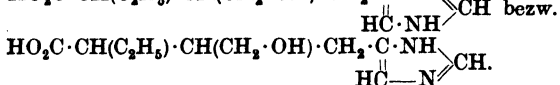
Methyläthersäure $C_7H_{10}O_3N_2 = \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, B. 42, 758; GERNGROSS, B. 45 [1912], 509, 514. — B. Bei der Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf 4-Methyl-5-[β , β -trichlor- α -oxy-äthyl]-imidazol (Bd. XXIII, S. 370) (G., B. 42, 403). — Platten oder Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei

¹⁾ In Bd. XXIII, S. 369 irrtümlich als 4(bzw. 5)-[β -Oxy-äthyl]-imidazol aufgeführt. Dieses (F: 92°) wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs (1. I. 1910) von WINDAUS, OPITZ, B. 44, 1723 und von GARFORTH, PYMAN, Soc. 1935, 490 dargestellt.

ca. 210° gelb und zersetzt sich unter Aufschäumen und Dunkelfärbung bei ca. 221° (G., B. 42, 403). Schwer löslich in heißem verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol (G., B. 42, 403). — Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) Methyljodid ab (G., B. 42, 404). Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung eine blutrote Färbung (G., B. 42, 404). — $C_7H_{10}O_3N_2 + HCl$. Nadeln (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei 172° (G., B. 42, 404).

Methylester der Methyläthersäure $C_6H_{11}O_3N_2 = N_2C_2H_5(CH_2) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Sättigen einer Lösung der Methyläthersäure (S. 187) in Methanol mit Chlorwasserstoff (GERNGROSS, B. 42, 404). — $C_6H_{11}O_3N_2 + HCl$. Bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol + Äther). Färbt sich gegen 173° orangegelb und schmilzt unter Aufschäumen bei 185°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol; sehr schwer löslich in Aceton und Essigester.

3. β -Oxymethyl- α -äthyl- γ -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-buttersäure $C_{10}H_{16}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ \text{HC} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \text{ bzw.} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$



β -Oxymethyl- α -äthyl- γ -[1-methyl-imidazyl-(5)]-buttersäure $C_{11}H_{18}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \text{HC} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$

Von Verbindungen dieser Konstitution sind zwei diastereoisomere Formen möglich. Von diesen entspricht die eine sterisch dem Alkaloid Pilocarpin $C_8H_9 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \text{HC} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4546), die andere dem Isopilocarpin. Zur Stereochemie des Pilocarpins und Isopilocarpins vgl. TSCHITSCHIBABIN, N. PREOBRASHENSKI, B. 63 [1930], 460; N. PREOBR., WOMPE, W. PREOBR., B. 66 [1933], 1187.

a) **Pilocarpinsäure** $C_{11}H_{18}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \text{HC} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$

B. Bei der Einw. von Alkalilauge auf Pilocarpin (Syst. No. 4546) (HARDY, CALMELS, Bl. [2] 48, 221; PETIT, POLONOVSKI, C. 1897 II, 132; Bl. [3] 17, 566). Die freie Säure erhält man aus dem Bariumsalz durch Zersetzen mit verd. Schwefelsäure (PE., PO.). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (PE., PO.). Dreht in alkal. Lösung rechts (PE., PO.). Geht in saurer Lösung allmählich in Pilocarpin über (PE., PO.). Reagiert gegen Lackmus alkalisch (PE., PO.).

b) **Isopilocarpinsäure** $C_{11}H_{18}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \text{HC} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$

auf Isopilocarpin (Syst. No. 4546) (PETIT, POLONOVSKI, C. 1897 II, 132; Bl. [3] 17, 566; PINNER, SCHWARZ, B. 35, 201). — Enthält 1 H₂O (PI., SCHW.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform (PI., SCHW.). Dreht in alkal. Lösung links (PE., PO.). Geht in stark salzsaurer Lösung oder beim Eindampfen der alkoh. Lösung in Isopilocarpin über (PI., SCHW.). — $2C_{11}H_{18}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Warzen. F: 180° (PI., SCHW.).

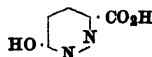
β -Oxymethyl- α -äthyl- γ -[1-methyl-2,4-dibrom-imidazyl-(5)]-buttersäure, Dibrom-isopilocarpinsäure $C_{11}H_{16}O_3N_2Br_2 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{HC} \text{---} \text{N} \\ \text{HC} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$

Zur Stellung der Brom-Atome vgl. JOWETT, Soc. 83, 461. — B. Beim Kochen von Dibrompilocarpin oder Dibromisopilocarpin (Syst. No. 4546) mit Barytwasser (PINNER, SCHWARZ, B. 35, 2450, 2458). — Nadeln. F: 120° (P., SCH.). — Liefert beim Erhitzen auf 122° oder beim Eindampfen der essigsauren Lösung Dibromisopilocarpin (P., SCH.). — $Ba(C_{11}H_{16}O_3N_2Br_2)_2$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (P., SCH.).

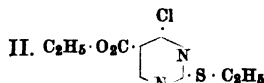
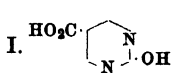
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_5H_4O_3N_2$.

1. **6-Oxy-pyridazin-carbonsäure-(3)** $C_5H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Pyridazon-(6)-carbonsäure-(3), S. 218.



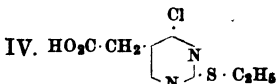
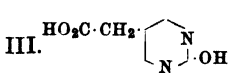
2. 2-Oxy-pyrimidin-carbonsäure-(5)

 $C_5H_4O_3N_2$, Formel I.4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_8H_{11}O_2N_2ClS$, Formel II.

B. Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 276) mit Phosphoroxychlorid (WHEELER, JOHNS, *Am.* **38**, 597). — Öl. $K_{p_{20}}$: 203°. — Liefert mit alkoh. Ammoniak 2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 276).

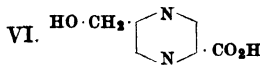
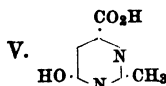
4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-chlorid $C_5H_4ON_2Cl_2S = N_2C_4HCl(S \cdot C_2H_5) \cdot COCl$. B. Beim Erhitzen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) mit Phosphoroxychlorid auf 130—150° (WHEELER, JOHNS, *Am.* **40**, 240). — Prismen (aus Ligroin). F: 38—40°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Äther und Ligroin. — Liefert mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak in der Kälte 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid (s. u.), bei Wasserbadtemperatur 2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-amid (S. 276).

4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid $C_7H_8ON_2ClS = N_2C_4HCl(S \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Eintragen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-chlorid in kaltes konzentriertes Ammoniak (WHEELER, JOHNS, *Am.* **40**, 241). — Krystalle (aus Benzol). F: 134°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, Benzol und Toluol, schwer in siedendem Äther. — Geht bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung in 4-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid (S. 197) über.

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_6O_3N_2$.1. [2-Oxy-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_6H_5O_3N_2$, Formel III.[4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_8H_9O_3N_2ClS$, Formel IV.

B. Beim Kochen von [4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure-äthylester (S. 277) mit Phosphoroxychlorid (JOHNSON, SREH, *Am.* **38**, 609). — Prismen (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. 6-Oxy-2-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_6H_6O_3N_2$, Formel V, ist desmotrop mit 2-Methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4), S. 220.

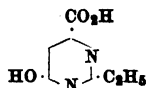
3. 5-Oxymethyl-pyrazin-carbonsäure-(2) $C_6H_5O_3N_2$, Formel VI.

V. Tritt im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von d-Fructosazin (Bd. XXIII, S. 557) auf (STOLTE, *Bio. Z.* **12**, 500; *C.* **1908** II, 1196). — Das Kupfersalz liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von wenig Natronlauge Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) (S. 168). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt mit Ferrosulfat eine carminrote Färbung, die bei Zusatz von Alkali in Blauviolett übergeht. — $NaC_6H_5O_3N_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol. — $Cu(C_6H_5O_3N_2)_2$. Hellblaue Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Natronlauge mit dunkelblauer Farbe. Unlöslich in Eisessig und in verd. Mineralsäuren.

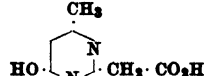
5-Acetoxy-methyl-pyrazin-carbonsäure-(2) $C_6H_5O_4N_2$, s. $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2$ nebenstehende Formel. B. Beim Kochen des Natriumsalzes der 5-Oxymethyl-pyrazin-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (STOLTE, *Bio. Z.* **12**, 505; *C.* **1908** II, 1196). — $Cu(C_6H_7O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Grüne Nadeln (aus Wasser).

3. Oxy-carbonsäuren $C_7H_5O_3N_2$.

1. 6-Oxy-2-äthyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_7H_5O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Äthyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4), S. 220.



2. [6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)]-essigsäure $C_7H_7O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(2), S. 220.



3. [2-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_7H_5O_3N_2$, Formel I.

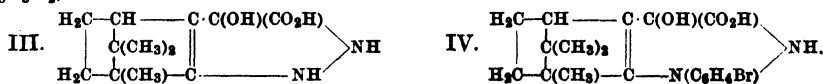
[6 - Chlor - 2 - äthylmercapto - 4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure I. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N \\ | \\ N \end{array} \cdot OH$ II. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N \\ | \\ N \end{array} \cdot Cl \cdot S \cdot C_2H_5$
 $C_6H_{11}O_3N_2ClS$, Formel II. B. Beim Erwärmen von [6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure (S. 278) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 668). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 118—119° unter Kohlendioxyd-Abspaltung. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 125—135° [2-Äthylmercapto-6-imino-4-methyl-dihydropyrimidyl-(5)]-essigsäure (S. 278); beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 167—180° entsteht [2,6-Diamino-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure (S. 262).

Amid $C_6H_5O_3N_2ClS = N_2C_4Cl(CH_3)(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Eintragen von roher [6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure in kaltes alkoholisches Ammoniak (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 669). — Platten (aus Wasser), Krystalle (aus 50%igem Alkohol oder aus Benzol). Zersetzt sich bei 167°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Unlöslich in verd. Natronlauge.

4. β -[5 (bezw. 3) - Oxy - 3 (bezw. 5) - methyl - pyrazolyl - (4)] - crotonsäure

$C_8H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot C \\ | \quad | \\ HO \cdot C \cdot NH \cdot N \end{array} \cdot C \cdot CH_3$ bzw. $\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot C \\ | \quad | \\ HO \cdot C : N \cdot NH \end{array} \cdot C \cdot CH_3$ ist desmotrop mit β -[5 (bezw. 3) - Oxo - 3 (bezw. 5) - methyl - pyrazolyl - (4)] - crotonsäure, S. 221.

β -[1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-crotonsäure-äthylester $C_{18}H_{22}O_3N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O \cdot C : N(C_6H_5) \cdot N \\ | \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot C \\ | \quad | \\ HO \cdot C : N \cdot NH \end{array} \cdot C \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von β -[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-crotonsäure-äthylester (S. 222) mit Natriumäthylat und Äthyljodid (STOLLÉ, *B.* **88**, 3028). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 117°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Bleibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° unverändert. Zeigt die Pyrazolin-Reaktion.

5. 5-Oxy-[bornyleno-2'3':3.4-(Δ^3 -pyrazolin)]-carbonsäure - (5)¹⁾ $C_{15}H_{18}O_3N_2$, Formel III.

2-[4-Brom-phenyl]-5-oxo-[bornyleno-2'3':3.4-(Δ^3 -pyrazolin)]-carbonsäure - (5) $C_{18}H_{21}O_3N_2Br$, Formel IV. B. Neben [4-Brom-phenylhydrazino]-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. XV, S. 447) beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von 4-Brom-phenylhydrazin und Campheryl-(3)-glyoxylsäure (Bd. X, S. 796) auf dem Wasserbad (TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 243, 253, 283). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch. F: 172° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, leicht in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin, sehr schwer in Wasser. Löst sich in konz. Salpetersäure. Unlöslich in siedender Soda-Lösung und warmen Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen auf 155° 2-[4-Brom-phenyl]-[bornyleno-2'3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5) (S. 128).

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

[4-Oxy-benzyl]-diazomethan-carbonsäure, α -Diazo- β -[4-oxy-phenyl]-propionsäure $C_9H_9O_3N_2 = \begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} \cdot C \begin{array}{l} \nearrow CO_2H \\ \searrow CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$. Zur Konstitution vgl. Bd. XXIII, S. 25 Anm.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_3N_2 = \begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} \cdot C \begin{array}{l} \nearrow CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \searrow CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$. B. Beim Behandeln von salzsaurem [l-Tyrosin]-äthylester (Bd. XIV, S. 612) mit kalter konzentrierter Natriumnitrit-Lösung unter

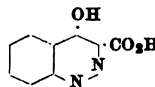
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (CURTIUS, *B.* 17, 953; *J. pr.* [2] 38, 396; C., MÜLLER, *B.* 37, 1265; C., *J. pr.* [2] 95 [1917], 351). — Dunkelgelbes Öl. Zersetzt sich unter Stickstoff-Entwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur (C., M.; C., *J. pr.* [2] 95, 351).

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

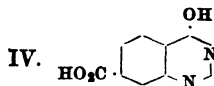
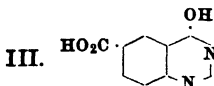
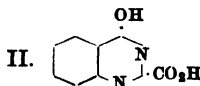
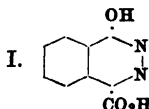
1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_6O_3N_2$.

1. **4-Oxy-cinnolin-carbonsäure-(3)** $C_9H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-phenylpropionsäure mit Natriumnitrit und Salzsäure und Erwärmen der entstandenen Diazoniumchlorid-Lösung auf 70° (v. RICHTER, *B.* 16, 680). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt bei 260—265° unter Kohlendioxyd-Abspaltung und Bildung von 4-Oxy-cinnolin (Bd. XXIII, S. 386). Löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. Löst sich in heißer konzentrierter Salzsäure. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösung.



2. **4-Oxy-phthalazin-carbonsäure-(1)** $C_9H_6O_3N_2$, Formel I, ist desmotrop mit Phthalazon-(4)-carbonsäure-(1), S. 226.

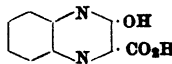
3. **4-Oxy-chinazolin-carbonsäure-(2)** $C_9H_6O_3N_2$, Formel II, ist desmotrop mit Chinazolon-(4)-carbonsäure-(2), S. 227.



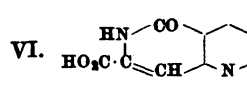
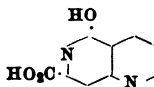
4. **4-Oxy-chinazolin-carbonsäure-(6)** $C_9H_6O_3N_2$, Formel III, ist desmotrop mit Chinazolon-(4)-carbonsäure-(6), S. 228.

5. **4-Oxy-chinazolin-carbonsäure-(7)** $C_9H_6O_3N_2$, Formel IV, ist desmotrop mit Chinazolon-(4)-carbonsäure-(7), S. 228.

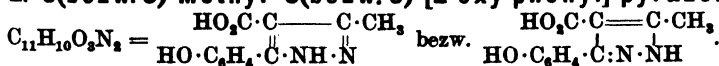
6. **3-Oxy-chinoxalin-carbonsäure-(2)** $C_9H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2), S. 228.



7. **5-Oxy-1.6-naphthyridin-carbonsäure-(7)** bzw. **5-Oxo-5.6-dihydro-1.6-naphthyridin-carbonsäure-(7)** $C_9H_6O_3N_2$, Formel V bzw. VI. *B.* Beim Erhitzen des Lactons der β -[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-glycerinsäure (Syst. No. 4331) mit Ammoniak im Rohr auf 150—160° (ROSENHEIM, TAFEL, *B.* 26, 1503, 1510). — Verfilzte Masse (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 321° (unkorr.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und liefert dabei eine bei 236—238° schmelzende, sublimierbare Verbindung, die in Alkalien unlöslich ist. — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung.

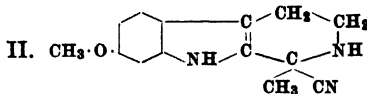
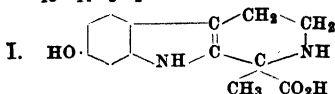


2. 3(bzw. 5)-Methyl-5(bzw. 3)-[2-oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)



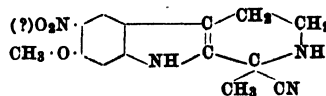
1-Phenyl-5-methyl-3-[2-oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{14}O_3N_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus dem Lacton $\text{O} \begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (Syst. No. 4550) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (MINUNNI, *R. A. L.* [5] 14 II, 418; M., LAZZARINI, *R. A. L.* [5] 15 I, 138; M., *G.* 55 [1925], 536). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (Zers.) (M., L.; M., *G.* 55, 536). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äther, löslich in Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (M., L.; M., *G.* 55, 536). — Geht beim Erhitzen auf ca. 200° oder bei der Einw. von Benzoylchlorid bei Wasserbad-Temperatur in das entsprechende Lacton über.

3. 6-Oxy-2'-methyl-1'.2'.5'.6'-tetrahydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol]-carbonsäure-(2')¹⁾, Dihydroharmalolcarbonsäure, Tetrahydroharmolcarbonsäure $C_{13}H_{14}O_3N_2$, Formel I.



Dihydroharmalincarbonensäure - nitril, Tetrahydroharmincarbonensäure - nitril, Cyandihydroharmalin, Hydrocyanharmalin $C_{14}H_{15}ON_3$, Formel II. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 115 [1919], 940; NISHIKAWA, P., R., *Soc.* 125 [1924], 659. — B. Aus Harmalin (Bd. XXIII, S. 396) durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Blausäure oder durch Behandlung der Lösung eines Harmalinsalzes mit Kaliumcyanid-Lösung oder mit Blausäure und darauf mit Alkali (FRITZSCHE, A. 68, 351). — Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in verd. Essigsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Bildung von Harmalin und Blausäure (FR.). — $C_{14}H_{15}ON_3 + HCl$. Krystalle (FR.). — Weitere Salze: FR.

Nitrocycandihydroharmalin $C_{14}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 115 [1919], 940; NISHIKAWA, P., R., *Soc.* 125 [1924], 659. — B. Durch Behandeln von Nitroharmalin (Bd. XXIII, S. 397) mit warmer alkoholischer Blausäure, durch Versetzen einer konz. Lösung von essigsaurem Nitroharmalin mit konz. Blausäure oder durch Fällen der wäßrigen, mit überschüssiger Blausäure versetzten Lösung eines Nitroharmalinsalzes mit Ammoniak (FRITZSCHE, A. 72, 307). — Gelbe Nadeln (FR.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (FR.).

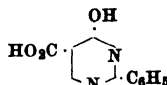
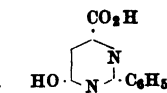


f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3N_2$.

1. 6-Oxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Phenyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4), S. 236.

2. 4-Oxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{11}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5), S. 236.



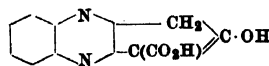
4-Äthoxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{13}H_{12}O_4N_2 = N_2C_4H_4(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Der Äthylester entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes des 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylesters (S. 237) mit Äthyljodid; man verseift den Ester mit alkoh. Kalilauge und trennt die 4-Äthoxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) von der gleichzeitig entstandenen 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) durch Lösen in siedendem Alkohol (RUHEMANN, HEMMY, B. 30, 1489). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° bis 194°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak. — Beim Kochen der Lösung in konz. Salzsäure erhält man 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5). — $AgC_{13}H_{11}O_3N_2$. Niederschlag. Kaum löslich in Wasser.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_4N_2 = N_2C_4H_4(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 58–59° (RUHEMANN, HEMMY, B. 30, 1489). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 4-Äthoxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) und 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5).

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

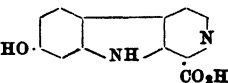
1. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_8O_3N_2$.

1. 4'-Oxy-{[cyclopentadieno-(1'.3')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3')¹⁾ $C_{12}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4'-Oxo-{[cyclopenteno-(1')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3'), S. 240.

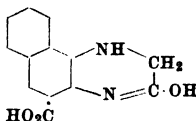


¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

2. 6-Oxy-[pyridino-3':4':2,3-indol]-carbonsäure-(2')¹⁾, Oxy-norharmolcarbonsäure, Norharmolcarbonsäure, Harmolsäure $C_{15}H_9O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KERMACK, PERKIN, ROBINSON, Soc. 119 [1921], 1602, 1618. — B. Beim Schmelzen von Harmol (Bd. XXIII, S. 400) mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von etwas Wasser (O. FISCHER, B. 22, 642; vgl. K., P., R.). — Liefert bei der Destillation im Vakuum Norharmol (Bd. XXIII, S. 399) (F.; vgl. K., P., R.). — Sulfat $3C_{15}H_9O_3N_2 + H_2SO_4$ (K., P., R.). Nadeln (aus Wasser). F: 246—247° (Zers.) (F.).



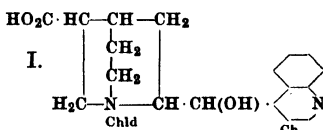
2. 2-Oxy-3,4-dihydro-5,6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(8) $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(8), S. 241.



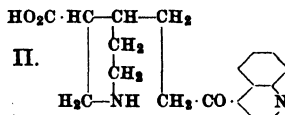
3. 2-Oxy-4,5-diphenyl-imidazolidin-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix} \cdot C_6H_5$

2-Äthoxy-4,5-diphenyl-imidazolidin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C \begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ O \cdot C_2H_5 \end{matrix} \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 249.

4. 2-[ω-0xy-lepidyl]-chinuclidin-carbonsäure-(5), [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[chinoly-(4)]-carbinol $C_{18}H_{20}O_3N_2$, Formel I²⁾. Tritt in zwei als Cinchotenin und Cinchotenidin bezeichneten diastereoisomeren Formen auf.



a) **Sterisch dem Cinchonin entsprechendes [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[chinoly-(4)]-carbinol, Cinchotenin** $C_{18}H_{20}O_3N_2$, Formel I (s. o.). B. Beim Behandeln von Cinchonin (Bd. XXIII, S. 424) in verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat unter Kühlung (CAVENTOU, WILLM, C. r. 69, 284; A. Spl. 7, 247; SKRAUP, A. 197, 376; RATZ, M. 15, 787). Bei der Oxydation von Dehydrocinchonin (Bd. XXIII, S. 448) in eiskalter, schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat (KOENIGS, B. 28, 1988). — Wasserhaltige (vgl. HESSE, A. 176, 233; SK., A. 197, 379) Nadeln (aus Wasser). Sintert gegen 180° und schmilzt bei 197—198° (korr.) (SK.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol (SK.). $[\alpha]_D^{25} = +115,5^\circ$ [2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 2 (Trihydrat)], +175,5° [1 Mol Cinchotenin + 2 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 2] (H.). Löslich in Säuren und in Alkalien; wird aus der Lösung in Barytwasser durch Kohlendioxyd gefällt (C., W.). Gibt in wäbr. Lösung mit Kupfersulfat, besonders beim Kochen einen weißlich-blaugrünen Niederschlag (SK.), mit Silbernitrat einen in der Wärme sich schwärzenden Niederschlag (C., W.; SK.). — Wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht angegriffen, leicht jedoch in der Wärme (SK.). Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure d-β-Cincholoiponsäure (Bd. XXII, S. 128) und Cinchoninsäure (SK., M. 16, 175). Beim Erhitzen von Cinchoteninsulfat ($C_{18}H_{20}O_3N_2 + H_2SO_4$) auf 140—150° erfolgt Umwandlung in Cinchotenicin (Formel II) (H., B. 11, 1983). Auch bei anhaltendem Kochen von Cinchotenin mit verd. Essigsäure entsteht Cinchotenicin (isoliert in Form seines Phenylhydrazons) (v. MILLER, ROHDE, B. 28, 1072). Beim Behandeln von Cinchotenin mit alkoh. Salzsäure wird Cinchotenin-äthylester gebildet (RATZ, M. 15, 788; SK., M. 16, 170). Diese Verbindung erhält man auch beim Kochen von Cinchotenin mit Phosphor-pentachlorid in Chloroform oder in Phosphoroxychlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit absol. Alkohol (FORTNER, M. 16, 65; vgl. R., M. 16, 63). Beim Erhitzen von wasserfreiem Cinchotenin mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° entsteht [O-Acetyl-cinchotenin]-anhydrid (?) (S. 194); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylchlorid (R., M. 15, 796, 798; vgl. SK., M. 16, 172). — $C_{18}H_{20}O_3N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (H., B. 11, 1984 Anm.). — $C_{18}H_{20}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (SK., A. 197, 380).



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

²⁾ Veränderungen im Chinuclidinrest des Moleküls werden in diesem Handbuch durch das Präfix Chld, solche im Chinolrest durch das Präfix Ch ausgedrückt.

O-Benzoyl-cinchotenin $C_{25}H_{24}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CO_2H) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von salzsäurem O-Benzoyl-cinchonin (Bd. XXIII, S. 434) in schwefelsäurehaltiger Lösung mit Kaliumpermanganat unterhalb 10° (SKRAUP, *M.* 16, 167). — Prismen mit $3H_2O$ (aus verd. Alkohol). Wird über Schwefelsäure wasserfrei. *F.*: $175-178^\circ$. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in heißem Wasser und heißem absolutem Alkohol, leicht in heißem verdünntem Alkohol. Sehr leicht löslich in verd. Säuren und in Ätzalkalien. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° in Benzoessäure und Cinchotenin. — $C_{25}H_{24}O_4N_2 + 2HCl$ (bei 110°). Krystallinische Flocken.

Cinchotenin-äthylester $C_{20}H_{24}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von Cinchotenin mit alkoh. Salzsäure (RATZ, *M.* 15, 788; SKRAUP, *M.* 16, 170). Durch Kochen von Cinchotenin mit Phosphorpentachlorid in Chloroform oder Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid bis zu gelindem Sieden und Behandeln des entstandenen Chlorids mit absol. Alkohol (FORTNER, *M.* 16, 65). — Nadeln. *F.*: $210,5^\circ$ (R.). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, schwerer in Äther, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, schwer löslich in Aceton (R.). — Wird durch Kochen mit wäßr. Kalilauge rasch zu Cinchotenin verseift (R.). Liefert mit 1 Mol Äthyljodid in absol. Alkohol beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur oder Erhitzen im Rohr auf 90° Cinchotenin-äthylester-Chld-jodäthylat; erhitzt man mit überschüssigem Äthyljodid in absol. Alkohol im Rohr auf $90-100^\circ$, so bildet sich eine Additionsverbindung von Cinchotenin-äthylester-Chld-jodäthylat und Cinchotenin-äthylester-bis-jodäthylat (R.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Benzol entsteht O-Benzoyl-cinchotenin-äthylester (SK.). — $C_{20}H_{24}O_3N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 235° (Zers.) (SK.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (R.). — $C_{20}H_{24}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200° (R.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

O-Benzoyl-cinchotenin-äthylester $C_{27}H_{38}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von Cinchotenin-äthylester mit Benzoylchlorid in Benzol (SKRAUP, *M.* 16, 171). — Scheidet sich aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorids auf Zusatz von Soda als Harz ab, das nach einiger Zeit erhärtet. Spaltet beim Erhitzen mit 10% iger Schwefelsäure im Rohr auf 140° Benzoessäure ab. — $C_{27}H_{38}O_4N_2 + HCl$. *B.* Beim Erhitzen des sauren Hydrochlorids auf 120° (SK.). *F.*: 120° . — $C_{27}H_{38}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer.

[O-Acetyl-cinchotenin]-anhydrid (?) $C_{40}H_{42}O_7N_4 (?) = [N_2C_7H_{11}(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO]_2O (?)$. Zur Konstitution vgl. SKRAUP, *M.* 16, 172. — *B.* Man erhitzt wasserfreies Cinchotenin mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° (RATZ, *M.* 15, 796). — Öl. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (R.). — Unlöslich in kalter Kalilauge (SK., *M.* 16, 161); beim Erhitzen der alk. Lösung erfolgt Verseifung zu Cinchotenin (SK.). — $C_{40}H_{42}O_7N_4 + 4HCl + H_2O (?)$. Mikroskopische Kugeln (aus Alkohol + Äther). *F.*: 183° bis 184° (Gasentwicklung) (R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (R.).

[O-Benzoyl-cinchotenin]-anhydrid (?) $C_{50}H_{46}O_7N_4 (?) = [N_2C_7H_{11}(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO]_2O (?)$. Zur Konstitution vgl. SKRAUP, *M.* 16, 172. — *B.* Aus Cinchotenin und Benzoylchlorid bei 100° (RATZ, *M.* 15, 798). — Flocken. *F.*: 83° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (R.). Unlöslich in kalter Kalilauge (SK., *M.* 16, 161). — $C_{50}H_{46}O_7N_4 + 2HCl + 3H_2O (?)$. Amorphes Pulver (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 197° unter Zersetzung (R.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Cinchotenin-äthylester-Chld-hydroxyäthylat $C_{22}H_{30}O_4N_2 = (HO)(C_6H_5)NC_7H_{11}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{22}H_{30}O_4N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchotenin-äthylester mit 1 Mol Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 90° (RATZ, *M.* 15, 793). Fast farblose Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei $212-213^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser.

Cinchotenin-äthylester-bis-hydroxyäthylat $C_{24}H_{36}O_5N_4 = (HO)(C_6H_5)NC_7H_{11}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N(C_2H_5)(OH)$. — Dijodid $C_{24}H_{36}O_5N_4 \cdot I_2 + H_2O$. *B.* Man erhitzt 1 Mol Cinchotenin-äthylester mit 4 Mol Äthyljodid und etwas absol. Alkohol im Rohr auf $90-100^\circ$ und zerlegt die entstandene Verbindung des Dijodids mit Cinchotenin-äthylester-Chld-jodäthylat durch Erhitzen mit Wasser (RATZ, *M.* 15, 793, 795). Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 154° . Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — Verbindung des Dijodids mit Cinchotenin-äthylester-Chld-jodäthylat $C_{24}H_{36}O_5N_4 \cdot I_2 + C_{22}H_{30}O_4N_2 \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 183° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in seine Komponenten.

b) **Sterisch dem Cinchonidin entsprechendes [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Cinchotenidin** $C_{16}H_{20}O_3N_2$, Formel I (S. 193). *B.* Bei der Oxydation von Cinchonidin (Bd. XXIII, S. 437) in schwefelsäurehaltiger Lösung mit Kaliumpermanganat unter Kühlung (SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 235; vgl. HESSE,

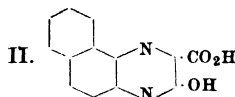
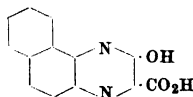
B. 14, 1892). — Prismen mit $3\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser); verliert das Wasser teilweise schon beim Aufbewahren; wird bei 130° wasserfrei (Sk., V.). Monoklin (sphenoidisch) (LANG, A. 197, 238; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 939). Sintert bei ca. 230° , schmilzt bei 256° (korr.) unter Zersetzung (Sk., V.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol (Sk., V.). Die Lösungen in verd. Schwefelsäure oder Salpetersäure fluorescieren nicht (H.). $[\alpha]_D^{20}$: -189° (Wasser; $p = 0,2$) (Sk.); $[\alpha]_D^{25}$: $-201,4^\circ$ [1 Mol Cinchotenidin + 3 Mol HCl in Wasser; $c = 5$ (wasserfrei)] (H.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (Sk., V.). Leicht löslich in verd. Säuren, in Alkalien und Barytwasser; aus den Lösungen in Alkalien oder in Barytwasser durch Kohlendioxyd fällbar (Sk., V.). Gibt mit Kupfersulfat einen weißlich-blaugrünen Niederschlag, mit Silbernitrat einen weißen, in heißem Wasser schwer löslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag, der beim Kochen reduziert wird (Sk., V.). — Liefert bei der Oxydation mit heißer Chromschwefelsäure d- β -Cincholoiponsäure und Cinchoninsäure (SCHNIDERSCHITSCH, M. 10, 54). — $2\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (Sk., V.). — $2\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2 + 4\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Orangerote Tafeln (aus verd. Salzsäure). Rhombisch (bisphenoidisch) (LANG, A. 197, 241; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 939).

h) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-18}\text{O}_3\text{N}_2$.

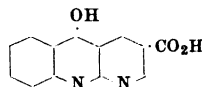
Oxy-carbonsäuren $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$.

1. 3(oder 2)-Oxy-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure - (2 oder 3)

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, Formel I oder II, ist desmotrop I. mit 5.6-Benzo-chinoxalon-(3 oder 2)-carbonsäure-(2 oder 3), S. 241.



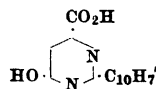
2. 4 - Oxy - 2.3 - benzo - 1.8 - naphthyridin - carbon-säure - (6), 4-Oxy-[pyridino-2'.3':2.3-chinolin]-carbon-säure-(5')¹⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.8-naphthyridin-carbonsäure-(6), S. 242.



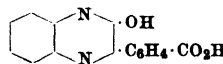
i) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{O}_3\text{N}_2$.

Oxy-carbonsäuren $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$.

1. 6 - Oxy - 2 - β - naphthyl - pyrimidin - carbon-säure - (4) $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2- β -Naphthyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4), S. 242.



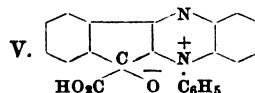
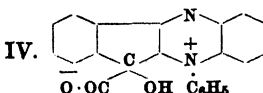
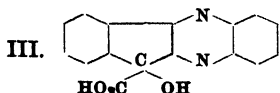
2. 2-[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-[2-Carboxy-phenyl]-chinoxalon-(3), S. 243.



k) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-22}\text{O}_3\text{N}_2$.

3'-Oxy-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin]-carbonsäure-(3')¹⁾ $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, Formel III.

Anhydro-{3'-oxy-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin]-carbonsäure-(3')-hydroxy-phenylat-(4)}, Isorosindonsäure (Formel IV) und Rosindonsäure (Formel V) $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$.



Isorosindonsäure. B. Neben wenig Rosindonsäure beim Erwärmen von Rosindon (Bd. XXIII, S. 453) mit Chromessigsäure auf höchstens $70-80^\circ$ (O. FISCHER, B. 36, 3623). —

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

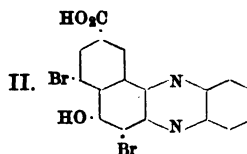
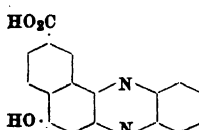
Prismen (aus Methylal + Petroläther). Sintert bei 180° und schmilzt bei ca. 206° unter Kohlendioxyd-Abspaltung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die infolge Umlagerung in Rosindonsäure in Dunkelgelb übergeht. Leicht löslich in verd. Alkalilauge. Löst sich nur schwer in Ammoniak und Alkalicarbonaten. Ist eine schwächere Säure als Rosindonsäure.

Rosindonsäure. B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-rosindulin, N-[3-Sulfo-phenyl]-rosindulin (Syst. No. 3722) oder von Rosindon (Bd. XXIII, S. 453) mit Chromessigsäure (O. FISCHER, HEPP, A. 262, 244; vgl. F., B. 36, 3623). Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von Isorosindonsäure in konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (F.). — Tafeln (aus Wasser), Platten (aus Acetessigester). F: $227-228^\circ$ (F.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Methylal, schwer in Wasser (F.) und Alkohol (F., H.). Löst sich leicht in Ammoniak und Alkalicarbonaten (F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv gelb (F., H.; F.). — $AgC_{22}H_{13}O_3N_2$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (F., H.).

1) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3N_2$.

3-Oxy-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-carbonsäure-(5')¹⁾, α -Naphth-eurhodol-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{10}O_3N_2$, Formel I.

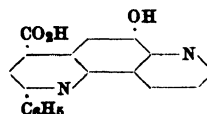
4.3'-Dibrom-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-carbonsäure-(5'), 5.7-Dibrom- α -naphtheurhodol-carbonsäure-(9) $C_{17}H_8O_3N_2Br_2$, Formel II. B. I. Bei der Einw. von o-Phenylendiamin auf 2.8-Dibrom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) in Eisessig (ZINCKE, FRANCKE, A. 293, 139). — Rote Nadeln (aus alkoh. Ammoniak durch Säure gefällt). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Eisessig, Benzol und Chloroform.



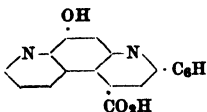
m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3N_2$.

Oxy-carbonsäuren $C_{19}H_{12}O_3N_2$.

1. 10-Oxy-6-phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) $C_{19}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 5-Amino-8-oxy-chinolin mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in Alkohol (WILLGERODT, v. NEANDER, B. 33, 2932). — Hellgelbe Krystalle. F: 293° (unkorr.). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther. — $BaC_{19}H_{10}O_3N_2$. Schwer löslich in Wasser.



2. 9-Oxy-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) $C_{19}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 9-Amino-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3776) durch Diazotieren und Kochen der Diazonium-Lösung (WILLGERODT, JABLONSKI, B. 33, 2921). — Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.



2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

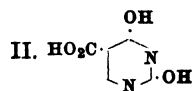
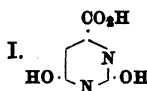
a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

Oxy-carbonsäuren $C_6H_4O_4N_2$.

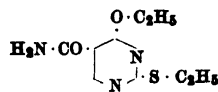
1. 2.6-Dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(4) (Uracil-carbonsäure-(4)) $C_6H_4O_4N_2$, Formel I (S. 197), ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 253.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. **2,4-Dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(5)**
(*Uracil-carbonsäure-(5)*) $C_4H_4O_4N_2$, Formel II, ist desmotrop mit 2,4-Dioxy-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 256.



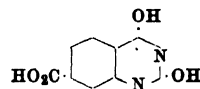
4-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid $C_8H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JOHNS, *Am.* 40, 242). — Prismen (aus Alkohol). F: 134°. Löslich in Alkohol, unlöslich in heißem Wasser.



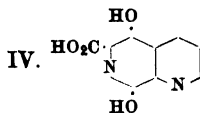
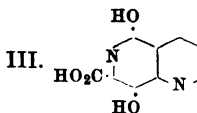
b) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_4 N_2$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_6O_4N_2$.

1. **2,4-Dioxy-chinazolin-carbonsäure-(7)** $C_6H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,4-Dioxy-tetrahydrochinazolin-carbonsäure-(7), S. 283.

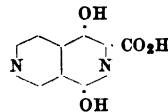


2. **5,8-Dioxy-1,6(oder 1,7)-naphthyridin-carbonsäure-(7 oder 6)**, Dioxychino-pyrincarbonsäure $C_8H_6O_4N_2$, Formel III oder IV.



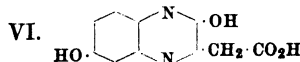
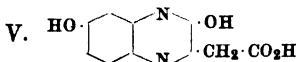
Methylester $C_{10}H_8O_4N_2 = N_2C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Chinolinsäureimid-N-essigsäureäthylester (Bd. XXIV, S. 370) beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (FELS, B. 37, 2133). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 180° an und schmilzt bei 203—205° unter Aufschäumen und Verkohlung. Löst sich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung mit schwefelgelber Farbe; aus diesen Lösungen fällt auf Zusatz von Salzsäure ein gelbes Hydrochlorid, das sich im Überschuß der Säure wieder löst. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 5,8-Dioxy-1,6(oder 1,7)-naphthyridin (Bd. XXIII, S. 486). — Oxalat. Krystallmehl.

3. **1,4-Dioxy-2,7-naphthyridin-carbonsäure-(3), 1,4-Dioxy-copyrin-carbonsäure-(3)** $C_8H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

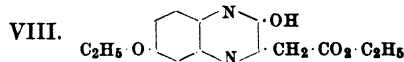
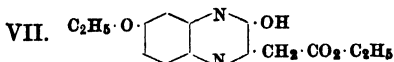


Methylester $C_{10}H_8O_4N_2 = N_2C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Cinchome-ronimid-N-essigsäureäthylester beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (GABRIEL, COLMAN, B. 35, 1360). — Hellgelbe Nadeln oder Schuppen (aus Wasser). F: 206—208° (Zers.). Leicht löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) oder Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 1,4-Dioxy-2,7-naphthyridin (Bd. XXIII, S. 487).

2. **[3,6 (oder 3,7)-Dioxy-chinoxalyl-(2)]-essigsäure** $C_{10}H_8O_4N_2$, Formel V oder VI.



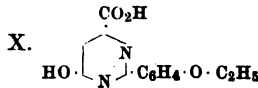
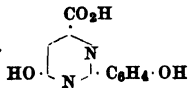
[3-Oxy-6 (oder 7)-äthoxy-chinoxalyl-(2)]-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_4N_2$, Formel VII oder VIII, ist desmotrop mit 6(oder 7)-Äthoxy-chinoxalon-(3)-essigsäure-(2)-äthylester, S. 279.



c) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-14} O_4 N_2$.

6-Oxy-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_8O_4N_2$, Formel IX.

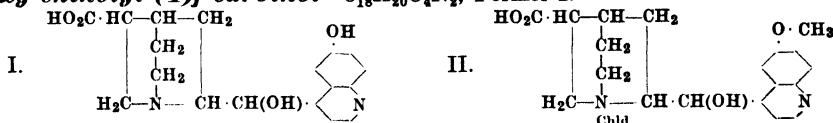
6-Oxy-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_8O_4N_2$, IX. Formel X, ist desmotrop mit 2-[4-Äthoxy-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4), S. 280.



d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

2-[6- ω -Dioxy-lepidyl]-chinuclidin-carbonsäure-(5), [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{18}H_{20}O_4N_2$, Formel I. Das von dieser Formel sich ableitende [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol existiert in zwei diastereoisomeren Formen, dem Chitenidin und Chitenin.

a) *Sterisch dem Cinchonin entsprechendes [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{18}H_{20}O_4N_2$, Formel I.



2-[ω -Oxy-6-methoxy-lepidyl]-chinuclidin-carbonsäure-(5), [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chitenidin $C_{18}H_{20}O_4N_2$, Formel II¹⁾. *B.* Bei der Oxydation von Chinidin (Bd. XXIII, S. 506) mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (FORST, BÖHRINGER, *B.* 15, 1659). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol); wird bei 120° wasserfrei (F., B.). F: 246° (Zers.). (F., B.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol (F., B.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau; die Fluoreszenz verschwindet auf Zusatz von Salzsäure (F., B.). Leicht löslich in Alkalilauge und Barytwasser; gibt mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung und mit Silbernitrat-Lösung Niederschläge (F., B.). — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure d- β -Cincholoiponsäure (Bd. XXII, S. 128) und Chininsäure (WÜRSTL, *M.* 10, 67). Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Kaliumferrocyanid schwarzviolett wird (F., B.). — $C_{18}H_{22}O_4N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (F., B.). — $C_{18}H_{22}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangerote, tafelförmige Nadeln (F., B.).

Chitenidin-Chld-hydroxyäthylat $C_{21}H_{28}O_5N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)N$. *B.* Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von Äthylchitenidin (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (CLAUS, A. 269, 241). — Sulfat $C_{21}H_{27}O_4N_2 \cdot SO_4H$. Säulen. F: 218° (Zers.). — $C_{21}H_{27}O_4N_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid, Chitenidin-Chld-äthylbetain, „Äthylchitenidin“ $C_{21}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot \overset{+}{N}C_7H_{11}(CO \cdot O^-) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)N$. *B.* Man behandelt Chinidin-Chld-jodäthylat (Bd. XXIII, S. 509) mit Silberoxyd und oxydiert die entstandene Base in schwefelsäurehaltiger Lösung mit Kaliumpermanganat unter Kühlung (CLAUS, A. 269, 238). — Krystallwasserhaltige Tafeln (aus Wasser); wird bei 100° wasserfrei. F: 287° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in Säuren und in verd. Alkalien; aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd fällbar.

b) *Sterisch dem Cinchonidin entsprechendes [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol*, Chitenol $C_{18}H_{20}O_4N_2$, Formel I (s. o.). *B.* Beim Kochen von Chitenin (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (v. BUCHER, *M.* 14, 604). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser); wird bei 120° wasserfrei. Zersetzt sich bei 270° , ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in Säuren und Alkalien; aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd fällbar. Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak die Thalleiochin-Reaktion. Das Hydrochlorid gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $C_{18}H_{20}O_4N_2 + 2HCl + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{20}O_4N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Hellgelbe Blättchen. Löslich in ca. 330 Tln. siedendem Wasser. — $2C_{18}H_{20}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen.

2-[ω -Oxy-6-methoxy-lepidyl]-chinuclidin-carbonsäure-(5), [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chitenin $C_{18}H_{20}O_4N_2$, Formel II (s. o.). *B.* Bei der Oxydation von Chinin (Bd. XXIII, S. 511) mit Kaliumpermanganat in anfänglich schwefelsaurer, zuletzt neutraler Lösung unter Kühlung (SKRAUP, *B.* 12, 1104; A. 199, 348; v. BUCHER, *M.* 14, 598; vgl. KERNER, *Z.* 1899, 594). — Prismen mit $4H_2O$ (aus verd. Alkohol) (SK., A. 199, 351, 353). Rhombisch (LANG, A. 199, 352). Wird bei 110° wasserfrei (SK., A. 199, 353). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 286° (unkorr.) unter Zersetzung (SK., *M.* 10, 40). Unlöslich in Äther, schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in heißem verdünntem Alkohol (SK., A. 199, 351). Die wäßrig-alkoholische und die schwefelsaure Lösung fluorescieren blau (SK., A. 199, 351). $[\alpha]_D: -142,7^\circ$ [Alkohol (D: 0,958);

¹⁾ Veränderungen im Chinuclidinrest des Moleküls werden in diesem Handbuch durch das Präfix Chld ausgedrückt.

$p = 0,1$] (Sk., A. 199, 352). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilauge, schwieriger in Ammoniak; wird bei langsamem Verdunsten der Lösung in Kalilauge oder Ammoniak durch die Kohlensäure der Luft wieder ausgeschieden (Sk., A. 199, 351). Gibt in wäBr. Lösung mit Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge (Sk., A. 199, 352). — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure d- β -Cincholoiponsäure (Bd. XXII, S. 128), Chininsäure und Pyridin- α,β,γ -tricarbonsäure (Sk., M. 10, 42). Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Chitenol (S. 198) über (v. B., M. 14, 604). Bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht [O-Acetyl-chitenin]-anhydrid (?) (s. u.) (Sk., M. 10, 41; vgl. Sk., M. 16, 172); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylchlorid (v. B.). Einw. von Essigsäureanhydrid: v. B., M. 14, 600. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (Sk., M. 10, 40). — Geschmacklos (K., Z. 1869, 595). — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak die Thalleiochin-Reaktion (Sk., A. 199, 352). — $\text{AgC}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2$. B. Beim Behandeln der schwach alkoholischen Lösung von Chitenin mit einer Lösung von 4 Mol Silbernitrat + 4 Mol Ammoniak (Sk., A. 199, 357). Fäden. — $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HBr} + 1$ oder $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Bromwasserstoffsäure (Sk., M. 10, 41). — $3\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$. Prismen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (Sk., A. 199, 356). — $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Blätter. Rhombisch (LANG, A. 199, 355). Schwer löslich in Wasser (Sk., A. 199, 355).

[O-Acetyl-chitenin]-anhydrid (P) $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{O}_9\text{N}_4$ (?) = $[\text{N}_2\text{C}_{17}\text{H}_{17}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})_2\text{O}]$ (?). Zur Konstitution vgl. SKRAUP, M. 16, 172, 173. — B. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Chitenin (SKRAUP, M. 10, 41). — Amorph. Unlöslich in Kalilauge (Sk., M. 10, 41). — $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{O}_9\text{N}_4 + 4\text{HCl} + 2\text{PtCl}_4$ (bei 110°) (?). Wasserhaltiges, gelbrotes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure (Sk., M. 10, 41).

[O-Benzoyl-chitenin]-anhydrid (P) $\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{O}_9\text{N}_4$ (?) = $[\text{N}_2\text{C}_{17}\text{H}_{17}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}]_2\text{O}$ (?). Zur Konstitution vgl. SKRAUP, M. 16, 172, 173. — B. Beim Erhitzen von wasserfreiem Chitenin mit Benzoylchlorid im Wasserbad (v. BUCHER, M. 14, 599). — Gelbliches Pulver. F: 85° (v. B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; wird aus Alkohol durch Wasser, aus Benzol durch Ligroin gefällt (v. B.). Unlöslich in kalter Kalilauge (Sk., M. 16, 161); beim Kochen mit Natronlauge erfolgt Verseifung zu Chitenin und Benzoesäure (v. B.). — $\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{O}_9\text{N}_4 + 4\text{HCl} + 2\text{PtCl}_4$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver (aus Salzsäure). Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (v. B.).

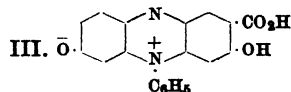
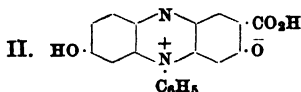
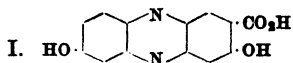
Chitenin-äthylester $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NC}_7\text{H}_{11}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\text{N}$. B. Beim Behandeln von getrocknetem Chitenin mit alkoh. Salzsäure (v. BUCHER, M. 14, 601). — Nadeln (aus Äther). F: 198° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in wasserhaltigem Äther; aus Alkohol durch Wasser fällbar. Wird durch Natronlauge zu Chitenin verseift.

Chitenin-äthylester-Chld-hydroxyäthylat $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{HO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NC}_7\text{H}_{11}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\text{N}$. — Jodid $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\cdot\text{I}$. B. Beim Kochen von Chitenin-äthylester mit Äthyljodid in Alkohol (v. BUCHER, M. 14, 603). Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 210° .

e) Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-18}\text{O}_4\text{N}_2$.

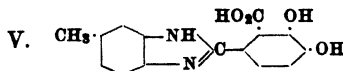
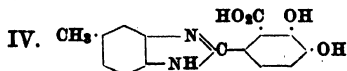
1. 3,6-Dioxy-phenazin-carbonsäure-(2) $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, Formel I.

Anhydro - [3,6 - dioxy - phenazin - carbonsäure - (2) - hydroxyphenylat - (10)], 10-Phenyl-6 (bezw. 3)-oxy-phenazon-(3 bezw. 6)-carbonsäure-(2), Phenosafranl-carbonsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$, Formel II bezw. III, bezw. chinoide Formen. B. Man kocht ein



Gemisch aus salzsaurer 5-Amino-salicylsäure und 3-Oxy-diphenylamin in 30%iger Natronlauge auf, oxydiert die erkaltete Reaktions-Lösung mit wäBr. Kaliumdichromat-Lösung und kocht anschließend auf dem Wasserbad (JAUBERT, B. 31, 1184). — Rote Flocken. — Färbt chromgebeizte Wolle rot. — $\text{NaC}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$. Rotes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

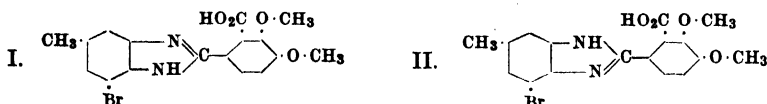
2. 5,6-Dioxy-2-[5 (bezw. 6)-methyl-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, Formel IV bezw. V.



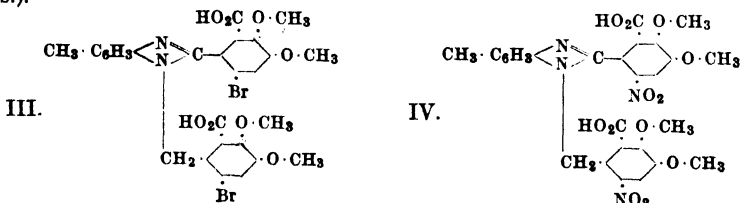
5.6 - Dimethoxy - 2 - [5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol - (2)] - benzoessäure $C_{17}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol durch Einw. von 2 Mol Opiansäure (Bd. X, S. 990) in verd. Alkohol (BISTRZYCKI, *B.* 24, 627). — Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 234°. Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin; löslich in verd. Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösungen und verd. Mineralsäuren in der Kälte. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Lactam der 5.6-Dimethoxy-2-[5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol-(2)]-benzoessäure (S. 77). — $Ca(C_{17}H_{16}O_4N_2)_2$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Lactam der 5.6-Dimethoxy-2-[5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol-(2)]-benzoessäure (S. 77) beim Kochen mit wenig Alkohol in Gegenwart einer Spur Kaliumhydroxyd (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* 25, 1990). — *F.*: 173°.

5.6-Dimethoxy-2-[7-brom-5-methyl (bezw. 4-brom-6-methyl)-benzimidazol-(2)]-benzoessäure $C_{17}H_{15}O_4N_2Br$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5-Brom-3.4-diamino-toluol durch Einw. von 2 Mol Opiansäure in verd. Alkohol (BISTRZYCKI, *B.* 24, 629). — Nadeln. *F.*: 240° (Zers.).



1-[6-Brom-3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-5 (oder 6) -methyl-2-[6-brom-3.4-dimethoxy-2-carboxy-phenyl]-benzimidazol $C_{27}H_{24}O_8N_4Br_2$, Formel III. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol und 2 Mol Bromopiansäure (Bd. X, S. 995) bei kurzem Kochen mit verd. Alkohol (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* 25, 1988). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). *F.*: 213° (Zers.).

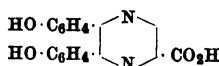


1-[6-Nitro-3.4-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-5 (oder 6) -methyl-2-[6-nitro-3.4-dimethoxy-2-carboxy-phenyl]-benzimidazol $C_{27}H_{24}O_{11}N_4$, Formel IV. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol und 2 Mol Nitropiansäure (Bd. X, S. 996) bei kurzem Kochen in verd. Alkohol (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* 25, 1987). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). *F.*: 205—206° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform und Eisessig, sonst sehr schwer löslich.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4N_2$.

5.6-Bis-[4-oxy-phenyl]-pyrazin-carbonsäure-(2)

$C_{17}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.



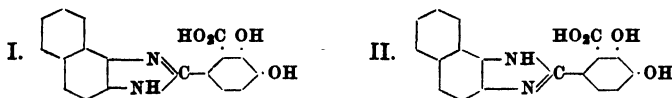
5.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin-carbonsäure-(2)

$C_{19}H_{16}O_4N_2 = N_2C_4H_4(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (Mason, Dryfoos, *Soc.* 63, 1308). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 224° bis 225°. Löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung. — $AgC_{19}H_{16}O_4N_2$. Amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in Wasser.

Amid $C_{19}H_{17}O_3N_3 = N_2C_4H_4(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-5.6-dihydro-pyrazin beim Kochen mit Kaliumcyanid in 70%igem Alkohol (Mason, Dryfoos, *Soc.* 63, 1308). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 240—241°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

g) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-24} O_4 N_2$.

5.6-Dioxy-2-[naphtho-1'2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure¹⁾ $C_{18}H_{12}O_4N_2$,
Formel I bzw. II.



5.6-Dimethoxy-2-[naphtho-1'2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{16}O_4N_2$,
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Aus Naphthylendiamin-(1.2) durch Einw. von 2 Mol Opiansäure in verd. Alkohol (BISTRZYCKI, CYBULSKI, B. 25, 1986). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). F: 242° (Zers.). Löslich in Eisessig, sonst sehr schwer löslich bis unlöslich. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Lactam der 5.6-Dimethoxy-2-[naphtho-1'2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure (S. 80).

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_5 N_2$.

Oxy-carbonsäuren $C_6H_4O_5N_2$.

1. **5(bzw. 3)-Oxy-pyrazol-dicarbonssäure-3.4(bzw. 4.5)** $C_6H_4O_5N_2$ =
 $HO_2C \cdot C \xrightarrow{||} C \cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C \cdot C \xrightarrow{||} C \cdot CO_2H$
 $HO \cdot C \cdot NH \cdot N$ $HO \cdot C \cdot N \cdot NH$

1-Phenyl-5-oxy-pyrazol-dicarbonssäure-(3.4)-methylester-(4) $C_{11}H_{10}O_5N_2$ =
 $CH_3 \cdot O_2C \cdot C \xrightarrow{||} C \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-dicarbonssäure-(3.4)-
 $HO \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ methylester-(4), S. 266.

2. **4-Oxy-pyrazol-dicarbonssäure-(3.5)** bzw. **4-Oxo-pyrazolin-dicarbonssäure-(3.5)** $C_6H_4O_5N_2$ =
 $HO \cdot C \xrightarrow{||} C \cdot CO_2H$ bzw. $OC \xrightarrow{||} C \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot C \cdot NH \cdot N$ $HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot N$

Dimethylester $C_7H_8O_5N_2$ = $HO \cdot C \xrightarrow{||} C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Oxo-Form.
 $CH_3 \cdot O_2C \cdot C \cdot NH \cdot N$

B. Neben viel 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester durch Kondensation von Malonsäuredimethylester mit Azidobenzol in Natriummethylat-Lösung (DIMROTH, EBERHARDT, A. 335, 29, 107). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 232°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° 4-Oxy-pyrazol, Methylchlorid und Kohlendioxyd. — Gibt mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung eine violette Färbung.

b) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-14} O_5 N_2$.

6-Oxy-chinoxalin-dicarbonssäure-(2.3) $C_{10}H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-chinoxalin-dicarbonssäure-(2.3) $C_{11}H_8O_5N_2$ = $N_2C_6H_3(O \cdot CH_3)(CO_2H)_2$. B. Man reduziert 3-Nitro-4-amino-anisol (Bd. XIII, S. 521) mit Zinn und Salzsäure und kondensiert das entstandene (nicht näher beschriebene) 3.4-Diamino-anisol mit dioxyweinsäurem Natrium in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 38322; Frl. 1, 220). — Dunkelgrüner (?) Niederschlag. — Liefert bei der Vakuumdestillation oder beim Erhitzen mit Eisessig oder Alkalilauge 6-Methoxy-chinoxalin (Bd. XXIII, S. 387).

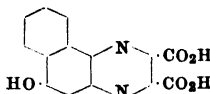
¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

6-Äthoxy-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) $C_{15}H_{10}O_5N_2 = N_2C_6H_3(O \cdot C_2H_5)(CO_2H)_2$. B. Aus dioxyweinsaurem Natrium durch Kondensation mit 3.4-Diamino-phenetol (AUTENRIETH, HINSBERG, B. 25, 500). — Spieße (aus Wasser). F: 186° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

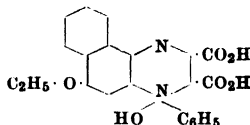
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5N_2$.

1. 7-Oxy-5.6-benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) $C_{14}H_8O_5N_2$, Formel I.

I.

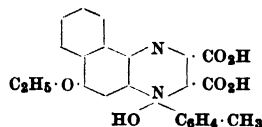


II.

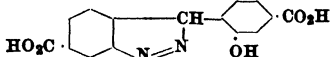


7-Äthoxy-5.6-benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-hydroxyphenylat-(1) („Phenyl-äthoxy-naphthotartrazoniumhydroxyd“) $C_{22}H_{16}O_6N_2$, Formel II. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Amino-3-anilino-naphthol-(1)-äthyläther mit dioxyweinsaurem Natrium in Essigsäure und Fällen der mit Salzsäure versetzten und eingeeengten Reaktions-Lösung mit konz. Kochsalz-Lösung (WITT, v. HELMOLT, B. 27, 2356). — Chlorid $C_{22}H_{17}O_6N_2 \cdot Cl$. Gelbe Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in Äther und Benzol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — $2C_{22}H_{17}O_6N_2 \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldglänzende Blättchen.

7-Äthoxy-5.6-benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-[hydroxy-p-tolylat]-(1) („p-Tolyl-äthoxy-naphthotartrazoniumhydroxyd“) $C_{23}H_{18}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{23}H_{19}O_6N_2 \cdot Cl$. B. Aus dem Anhydrid des 7-Äthoxy-5.6-benzo-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-[chlor-p-tolylats]-(1) (Syst. No. 4578) beim Umkrystallisieren aus Wasser (WITT, HELMOLT, B. 27, 2357). Rote, hygroskopische Nadeln, die beim Behandeln mit Salzsäure das Anhydrid regenerieren.



2. 3-[2-Oxy-4-carboxy-phenyl]-indiaz-en-carbonsäure-(6) („o-Oxy-endo-azo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure“) $C_{18}H_{10}O_5N_2$, s. untenstehende Formel. B. Aus endo-Bisazo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 4173) bei allmählichem Erhitzen mit 74%iger Schwefelsäure auf 150° bis 160° (DUVAL, C. r. 144, 1223; Bl. [4] 7, 918). Neben o-Chlor-endo-azo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure-diäthylester (S. 177) beim Erhitzen von endo-Bisazo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° ; man trennt durch Verestern (D., Bl. [4] 7, 920). — Gelbliche Krystalle (aus wäßr. Pyridin). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Nitrobenzol, löslich in Pyridin; löslich in warmer konz. Schwefelsäure, in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung. — Die alkal. Lösung wird durch Natriumamalgam zu einer nicht isolierten Hydrazoverbindung (?) reduziert, die beim Behandeln mit Quecksilberoxyd oder beim Aufbewahren an der Luft das Ausgangsmaterial regeneriert (D., C. r. 144, 1223; Bl. [4] 7, 916).



3-[2-Oxy-4-carbäthoxy-phenyl]-indiaz-en-carbonsäure-(6)-äthylester („o-Oxy-endo-azo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure-diäthylester“) $C_{19}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CH \\ N \end{smallmatrix} \equiv N \equiv C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus der Säure beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure in der Siedehitze (DUVAL, C. r. 144, 1223; Bl. [4] 7, 919). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 204° . Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol; löslich in Alkalilauge, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak. — Gibt in verd. Lösung mit Ferrichlorid eine blaue Färbung.

3-[2-Acetoxy-4-carbäthoxy-phenyl]-indiaz-en-carbonsäure-(6)-äthylester („o-Acetoxy-endo-azo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure-diäthylester“) $C_{21}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CH \\ N \end{smallmatrix} \equiv N \equiv C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus o-Oxy-endo-azo-diphenylmethan-p-p-dicarbonsäure-diäthylester beim Kochen mit Acetanhydrid (DUVAL, C. r. 144, 1224; Bl. [4] 7, 919). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig oder Acetanhydrid). F: 218° . Löslich in Alkohol, Eisessig und Acetanhydrid in der Wärme; unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösung, löslich in Alkalilauge unter Abspaltung der Acetylgruppe.

3. 4,4'-Salicylal-bis-[2,5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{21}H_{22}O_6N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C \text{---} \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdot CO_2H$



Diäthylester $C_{25}H_{30}O_6N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2,5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 115° (Feist, *B.* **35**, 1652). — Pulver (aus Alkohol + Äther). *F.* 212° . — Wird an der Luft unter Rotfärbung oxydiert. — Liefert beim Erhitzen mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6N_2$.

2-[l-Arabo-tetraoxybutyl]-benzimidazol-carbonsäure-(4 bzw. 7), „Arabino-diaminobenzoessäure“ $C_{12}H_{14}O_6N_2$,
 $HO_2C \cdot C_6H_5 \text{---} \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}} \text{---} \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}} \text{---} \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}} \text{---} CH_2 \cdot OH$

s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHILLING, *B.* **34**, 902; OHLE, *B.* **67** [1934], 157. — *B.* Neben einem gummiartigen Produkt bei mehrfachem Abdampfen einer wäßrigen oder schwach essigsauren Lösung von 2,3-Diamino-benzoessäure und l-Arabinose (GRIESS, HARROW, *B.* **20**, 3114). — Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert $1H_2O$ bei 100° , das andere bei ca. 120° (G., H.). *F.* 235° (Zers.) (G., H.). Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (G., H.). — $C_{12}H_{14}O_6N_2 + HCl$. Nadeln (G., H.). — $Ba(C_{12}H_{13}O_6N_2)_2$. Amorpher Niederschlag (aus verd. Alkohol) (G., H.).

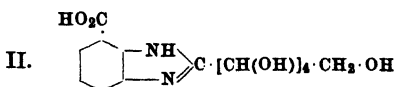
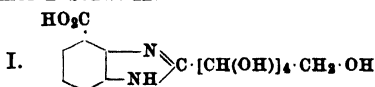
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6N_2$.

4,4'-[3,4-Dioxy-benzal]-bis-[2,5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)]
 $C_{21}H_{22}O_6N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdot CH[C_6H_3(OH)_2] \cdot C \text{---} \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdot CO_2H$

4,4'-Vanillal-bis-[2,5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{26}H_{28}O_6N_2 =$
 $[HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2,5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit Vanillin in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 118° (Feist, *B.* **35**, 1651). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). *F.* 216° .

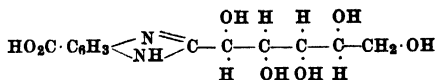
5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

2-[Pentaoxy-n-amyl]-benzimidazol-carbonsäure-(4 bzw. 7) $C_{13}H_{16}O_7N_2$,
 Formel I bzw. II.



a) **2-[d-Gluco-pentaoxyamyl]-benzimidazol-carbonsäure-(4 bzw. 7), „Glucodiaminobenzoessäure“** $C_{13}H_{16}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.

SCHILLING, *B.* **34**, 905. — *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol 2,3-Diamino-benzoessäure und 2 Mol Traubenzucker auf 90° (GRIESS, HARROW, *B.* **20**, 2210). — Silbergänzende Blättchen (aus Wasser). *F.* 243° (Zers.) (SCHILLING, *B.* **34**, 905). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (G., H.). Stark rechtsdrehend (G., H.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzimidazol-carbonsäure-(4 bzw. 7) (SCH.). — $C_{13}H_{16}O_7N_2 + HCl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{13}H_{15}O_7N_2)_2$. Amorpher Niederschlag (aus verd. Alkohol).

b) 2-[d-Galakto-pentaoxyamyl]-benzimidazol-carbonsäure-(4 bezw. 7), „Galaktodiaminobenzoessäure“ $C_{13}H_{16}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.

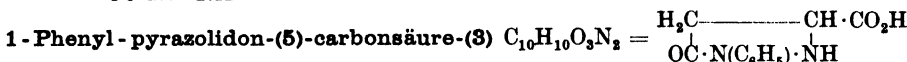
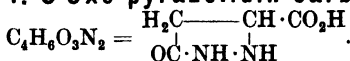
SCHILLING, B. 34, 902; vgl. a. HINSBERG, FUNCKE, B. 26, 3093. — B. Aus d-Galaktose und 2.3-Diamino-benzoessäure (GRIESS, HARROW, B. 20, 3117). — Warzen oder Prismen mit $1H_2O$.

F. Oxo-carbonsäuren.

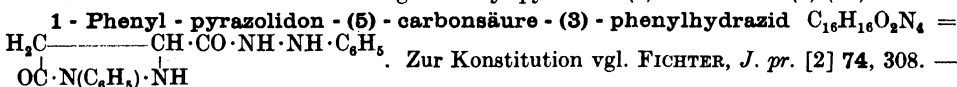
1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3N_2$.

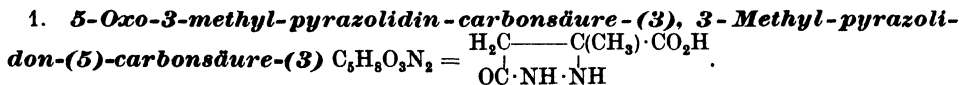
1. 5-Oxo-pyrazolidin-carbonsäure-(3), Pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)



B. Beim Erwärmen von 1 Mol Phenylhydrazin mit 1 Mol Maleinsäure auf $110-125^\circ$ (DUDEN, B. 26, 119). Entsteht auch beim Kochen von Phenylhydrazin mit Maleinsäure oder Fumarsäure in wäbr. Lösung (D., B. 26, 117, 119). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)-phenylhydrazid mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (D., B. 26, 121; vgl. FICHTER, J. pr. [2] 74, 308). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Kohlendioxyd-Abspaltung bei $201-212^\circ$ (D.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D.). — Liefert beim Kochen mit Eisenchlorid-Lösung 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (D.).



B. Beim Erhitzen von 1 Mol Fumarsäure oder Maleinsäure mit 3 Mol Phenylhydrazin auf ca. 140° (DUDEN, B. 26, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: $199-200^\circ$ (D.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (D.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3) (D.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_3N_2$.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C - C(CH_3) \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$ B. Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)-phenylhydrazid mit Salzsäure (FICHTER, J. pr. [2] 74, 310). — Nadelchen (aus Benzol). F: 139° . Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein blaues Produkt. — $AgC_{11}H_{11}O_3N_2$. Krystallinisch. Scheidet beim Erwärmen der Lösung metallisches Silber ab.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)-phenylhydrazid $C_{17}H_{18}O_2N_4 = \begin{array}{c} H_2C - C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$ B. Beim Erhitzen von 1 Mol Citraconsäureanhydrid mit 2 Mol Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (FICHTER, J. pr. [2] 74, 307, 310). — Blätter (aus Alkohol). F: 144° . Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3).

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C - C(CH_3) \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \end{array}$ B. Beim Kochen von 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)-p-tolyhydrazid mit Salzsäure (FICHTER, J. pr. [2] 74, 311). — Nadeln (aus

Toluol). F: 148°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Benzol und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und in Äther. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 1-p-Tolyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 335).

1. **p - Tolyl - 3 - methyl - pyrazolidon - (5) - carbonsäure - (3) - p - tolylhydrazid**
 $C_{15}H_{22}O_2N_4 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \\ | \\ C(CH_3)_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$ B. Beim Erhitzen von 1 Mol Citraconsäure mit 2 Mol p-Tolylhydrazin in wäbr. Lösung (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 314). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 204—206° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

2. **N.N' - [Carboxy - isopropyliden] - harnstoff** $C_6H_8O_3N_2 =$
 $HN \cdot \begin{array}{c} C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H) \\ | \\ CO \end{array} \cdot NH.$

ω - Phenyl - ms. ω' - [carboxy - isopropyliden] - dithiobiuret, Phenyl-dithio-dimethylketuretcarbonsäure $C_{12}H_{13}O_3N_2S_2 =$
 $HN \cdot \begin{array}{c} C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H) \\ | \\ CS \end{array} \cdot N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen des entsprechenden Äthylesters mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FROMM, PHILIPPE, *B.* 32, 845). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—216°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Aufbewahren mit 3 Mol Benzylchlorid und Natronlauge in alkoholisch-wäßriger Lösung die Verbindung $N \cdot \begin{array}{c} C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \\ | \\ CS \end{array} \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (S. 185).

ω - Phenyl - ms. ω' - [carbäthoxy - isopropyliden] - dithiobiuret, Phenyl-dithio-dimethylketuretcarbonsäureäthylester $C_{14}H_{17}O_3N_2S_2 =$
 $HN \cdot \begin{array}{c} C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \\ | \\ CS \end{array} \cdot N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Tl. ω -Phenyl-dithiobiuret (Bd. XII, S. 404) und 2 Tln. Acetessigester (FROMM, PHILIPPE, *B.* 32, 844). — Krystalle (aus Eisessig). F: 219—220°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid aus Essigsäure und ω - Phenyl - ms. ω' - [carboxy - isopropyliden] - dithiobiuret, Phenyl-dithio-dimethylketuretcarbonsäureessigsäureanhydrid
 $C_{14}H_{15}O_3N_2S_2 = HN \cdot \begin{array}{c} C(CH_3)(CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \\ | \\ CS \end{array} \cdot N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von ω -Phenyl-ms. ω' - [carboxy-isopropyliden]-dithiobiuret mit Acetanhydrid (FROMM, PHILIPPE, *B.* 32, 845). — Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 168°. Unlöslich in Alkohol und Äther. — Natronlauge spaltet schon in der Kälte Essigsäure ab.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_3N_2$.

1. **4 - Oxo - pyrazolin - carbonsäure - (3 bzw. 5)** $C_4H_4O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} OC \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot \ddot{N} \end{array} \cdot CO_2H$ bzw. $\begin{array}{c} OC \\ | \\ HC \cdot N \cdot NH \end{array} \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyrazol-carbonsäure- (3 bzw. 5), S. 186.

2. **5 (bzw. 3) - Oxo - pyrazolin - carbonsäure - (3 bzw. 5), Pyrazolon - (5 bzw. 3) - carbonsäure - (3 bzw. 5)** $C_4H_4O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot NH \cdot \ddot{N} \end{array} \cdot CO_2H$ bzw.
 $\begin{array}{c} HC \\ | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{array} \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Oxy-Formen. B. Bei der Einw. von Hydrazinhydrat

auf Oxalaessigsäure (Oxyfumarsäure) in Alkohol (FENTON, JONES, *Soc.* 79, 94). Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von 3-Methyl-pyrazolon-(5) mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (v. ROTHENBURG, *B.* 36, 2053). Aus Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester beim Kochen mit konz. Salzsäure, beim Behandeln mit Natronlauge (v. Ro., *B.* 25, 3443; 26, 1721; *J. pr.* [2] 51, 48) oder beim Kochen mit Kalilauge (RUHMANN, *Soc.* 69, 1395). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250° (v. Ro., *B.* 25, 3443; 26, 1721), bei ca. 260° (Ru.); schwärzt sich bei ca. 260—270° (F., J.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., J.). In Alkaliläugen und in Ammoniak mit gelblicher Farbe löslich (v. Ro., *B.* 25, 3443). — Bei der Destillation mit Natronkalk entstehen Pyrazolon-(3) und Bis-[5-oxo-

pyrazolinyll-(3)]-keton (Syst. No. 4159) (v. Ro., *B.* **25**, 3444; **26**, 1721, 2054; *J. pr.* [2] **51**, 44, 58; vgl. KNORR, *B.* **29**, 249). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (Ru.). — $NH_4C_6H_3O_5N_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Prismen. Krystallisiert mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in Nadeln (v. Ro., *B.* **26**, 2054; *J. pr.* [2] **51**, 48). — $NaC_6H_3O_5N_2$. Krystallkörner (aus Wasser) (v. Ro., *B.* **26**, 2054; *J. pr.* [2] **51**, 48). — $Cu(C_6H_3O_5N_2)_2 + 2H_2O$. Blaue Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (v. Ro., *B.* **26**, 2054; *J. pr.* [2] **51**, 49). — $Ag_2C_6H_3O_5N_2$. Niederschlag (v. Ro., *B.* **26**, 416; *J. pr.* [2] **51**, 49). — $CaC_6H_3O_5N_2$. Niederschlag (v. Ro., *B.* **25**, 3443; *J. pr.* [2] **51**, 49).

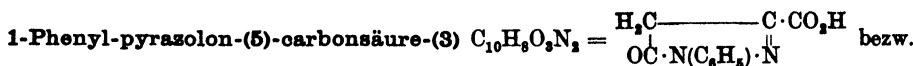
Methylester $C_6H_5O_5N_2 = N_2C_3H_3O(CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Oxaleessigsäure-dimethylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2055). Aus Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) beim Verestern mit Methanol und Chlorwasserstoff (v. R.). — Krystalle. F: 226,5—227,5°.

Äthylester $C_8H_7O_5N_2 = N_2C_3H_3O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Chlorfumarsäure-diäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **69**, 1395). Aus Acetylendicarbonsäure-diäthylester oder Oxaleessigester und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (v. ROTHENBURG, *B.* **25**, 3442; **26**, 1720; *J. pr.* [2] **51**, 53). — Nadeln (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther). F: 179° (v. Ro., *B.* **25**, 3442; **26**, 1721; *J. pr.* [2] **51**, 53), 184° bis 185° (Ru.). Destilliert bei raschem Erhitzen fast unzersetzt (v. Ro., *B.* **26**, 2053; *J. pr.* [2] **51**, 53). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Methanol und Amylalkohol, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser; löslich in Alkalilauge und in Ammoniak mit gelber Farbe (v. Ro., *J. pr.* [2] **51**, 53). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (Ru.). — $Ag_2C_8H_7O_5N_2$. Niederschlag (Ru.).

Amid $C_6H_5O_5N_2 = N_2C_3H_3O(CO \cdot NH_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100—120° (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 55). — Körner (aus Wasser). F: 219° (Zers.). Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Hydrazid $C_6H_5O_5N_4 = N_2C_3H_3O(CO \cdot NH \cdot NH_2)$. *B.* Aus Acetylendicarbonsäure-diäthylester und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 1720). Aus Oxaleessigester und überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (v. R., *B.* **25**, 3442; *J. pr.* [2] **51**, 53, 56). Aus Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester und Hydrazinhydrat bei 40—50° (v. R., *J. pr.* [2] **51**, 56). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 238—239° (v. R., *J. pr.* [2] **51**, 56). Unlöslich in Alkohol, sonst schwer löslich (v. R., *J. pr.* [2] **51**, 56).

Benzalhydrazid $C_{11}H_{10}O_5N_4 = N_2C_3H_3O(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-hydrazid mit Benzaldehyd (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 416; *J. pr.* [2] **51**, 56). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr schwer löslich. — Liefert beim Kochen mit Säuren oder Alkalilauge Benzaldehyd, Hydrazin und Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3).



desmotrope Formen. *B.* Beim Stehenlassen eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Phenylhydrazin und Acetylendicarbonsäure in Wasser oder Eisessig (LEIGHTON, *Am.* **20**, 679). Beim Behandeln von Oxyfumarsäure mit 1 Mol salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (NEF, *A.* **276**, 231). Beim Erhitzen von Oxaleessigsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 374) mit verd. Schwefelsäure (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 81; **79**, 91). Beim Kochen von Oxaleessigsäure-dimethylester-phenylhydrazon mit Natronlauge oder verd. Säuren (BUCHNER, *B.* **23**, 2931). Beim Erhitzen von Oxaleessigsäure-monoäthylester-phenylhydrazon (WISLICENUS, *A.* **246**, 326). Man kocht Oxaleessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon zunächst mit Wasser, dann mit überschüssiger Natronlauge (Wl., *B.* **19**, 3227; *A.* **246**, 322). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Monokaliumsalzes der Oxo-phenylhydrazono-tricarbaldehydsäure (RUHEMANN, ALLHUSEN, *B.* **27**, 581). Beim Erhitzen von Benzolazochloroitrazinsäure-amid (Bd. XXII, S. 588) mit konz. Salzsäure (R., ALLHUSEN, *B.* **27**, 580). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (S. 187) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (WALKER, *Am.* **14**, 582). Beim Versetzen einer siedenden wäßrigen Lösung von 1 Mol 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) mit 2 Mol Eisenchlorid (DUDEN, *B.* **26**, 120). Aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester beim Verseifen mit Natronlauge (Wl., GROSSMANN, *A.* **277**, 379). Beim Kochen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-dicarbonsäure-(3.4)-methylester-(4) mit 50%iger Kalilauge (R., *Soc.* **91**, 1364). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Eisessig). Bräunt sich bei 240° (L.), bei 240—250° (Wl., *A.* **246**, 322); zersetzt sich bei 263° (B.), bei ca. 265° (D.), bei 265—266° (L.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Wasser (Wl., *A.* **246**, 322). — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 260° in 1-Phenyl-pyrazolon-(5) über (STOLZ, zitiert bei CLAISEN, HAASE, *B.* **28**, 41; vgl. Wl.). — Verwendung als Komponente für Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R. P. 117575, 134162, 134163, 134164; *C.* 1901 I,

486; 1902 II, 918, 919; *Frdl.* 6, 909, 912, 914, 1010; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 193141, 193142; *C.* 1908 I, 503; *Frdl.* 9, 303, 304. — Die Lösung in konz. Salpetersäure ist rotviolett (Wl., A. 246, 322). Aus der heißen wäßrigen Lösung scheidet Eisenchlorid schwarze Flocken aus, die sich teilweise mit intensiv blauer Farbe lösen (Wl., A. 246, 322). — $\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$. Niederschlag (Wl.). Wird beim Erhitzen körnig (R., A.). Beständig (B.).

Methylester $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B.

Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Oxalelessigsäure-methyläthylester (Methyloxalylessigsäureäthylester, Bd. III, S. 781) (WISLICENUS, ENDRES, A. 321, 379). Beim Erhitzen von Oxalelessigsäure-dimethylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 374) über den Schmelzpunkt (W., GROSSMANN, A. 277, 378). — Krystalle (aus Methanol). F: 196,5—197,5° (W., E.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther; die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine vorübergehende bläulichgrüne Färbung (W., G.).

Äthylester $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Man

versetzt Oxalelessigsäure-methyläthylester (Äthoxalylessigsäuremethylester, Bd. III, S. 781) mit Phenylhydrazin und erhitzt das Reaktionsprodukt für sich oder kocht es mit Eisessig (WISLICENUS, GROSSMANN, A. 277, 382). Beim Erhitzen von Oxalelessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 375) für sich auf dem Wasserbad (WISLICENUS, A. 246, 321). — Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 180—182° unter Bräunung (W.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol; die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die beim Erwärmen wieder verschwindet (W.).

2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bzw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). B. Beim Kochen des Äthylesters mit überschüssiger verdünnter Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 69883; *Frdl.* 3, 934). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und heißem Alkohol. — Geht beim Erhitzen auf 200° oder bei der Destillation im Vakuum mit oder ohne Zusatz von Bariumhydroxyd in 2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 14) über. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung; beim Kochen dieser Lösung fällt ein roter Niederschlag aus.

2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bzw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Methyljodid und Methanol auf 150° (Höchstes Farbw., D. R. P. 69883; *Frdl.* 3, 933). — Krystalle (aus Essigester-Ligroin). F: 86°. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

1-[4-Sulfo-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) („Tartrazinogensulfonsäure“) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 1-[4-Sulfo-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natronlauge (ANSCHÜTZ, A. 294, 234). — Verwendung als Komponente für Azofarbstoffe: Höchster Farbw. D. R. P. 117575, 134162, 134163, 134164, 175290, 176954; C. 1901 I, 486; 1902 II, 918, 919; 1906 II, 1540, 1751; *Frdl.* 6, 909, 912, 914, 1010; S. 558; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 193141, 193142; *C.* 1908 I, 503; *Frdl.* 9, 303, 304. — $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser (A.). Neutralisiert 2 Mol Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $\text{AgC}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$. Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (A.). Ziemlich licht- und luftbeständig. — $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{S})_2$. Krystallinischer Niederschlag (A.).

1-[4-Sulfo-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Aufkochen von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) mit Oxalelessigester und Natriumacetat-Lösung (ANSCHÜTZ, A. 294, 232). — Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in die Lösung des (nicht näher beschriebenen) Dinatriumsalzes entsteht das Dinatriumsalz des 1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-[4-sulfo-phenylhydrazono]-pyrazolon-carbonsäure-(3)-äthylesters (S. 252). — $\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ (bei 120°). Krystallpulver. Die sauer reagierende wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine

dunkelviolette Färbung. — $AgC_{13}H_{11}O_6N_2S$ (bei 120°). Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Ziemlich luft- und lichtbeständig. — $Ba(C_{13}H_{11}O_6N_2S)_2$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-[4-Amino-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_3N_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CO}_2H \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot N \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von 4-Acetamino-phenylhydrazin mit Oxalessigester und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (OEHLER, D. R. P. 108634; C. 1900 I, 1212; *Frdl.* 5, 611). — Verwendung als Komponente für Azofarbstoffe: OE.

3. 3 (bzw. 5)-Oxo-pyrazolin-carbonsäure-(4), Pyrazolon-(3 bzw. 5)-carbonsäure-(4) $C_4H_4O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{---} CO \\ HC \cdot NH \cdot NH \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \text{---} CO \\ HC \cdot N \cdot NH \end{array}$ bzw. desmotrope Oxy-Formen. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Erhitzen mit Kalilauge (RUHEMANN, B. 27, 1662). — Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, geht aber in heißem Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Pyrazolon-(3 bzw. 5) über.

Äthylester $C_6H_8O_3N_2 = N_2C_3H_5O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (RUHEMANN, MORRELL, B. 28, 988). — *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf α, γ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) (R., B. 27, 1659), auf Aminomethylen-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 787) (R., MORRELL, B. 27, 2747) oder auf Hydrazomethylenmalonsäure-tetraäthylester (R., ORTON, Soc. 67, 1011). Entsteht aus Hydrazomethylenmalonsäure-tetraäthylester auch beim Erwärmen mit Ammoniak (R., O., Soc. 67, 1012). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: $180-181^\circ$ (R.). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, löslich in Alkohol (R.). — Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (R.). — $Ag_2C_6H_8O_3N_2$. Gelatinöser Niederschlag (R.). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_6H_8O_3N_2$. Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 140° unter Zersetzung (R.).

1-Phenyl-pyrazolon-(3)-carbonsäure-(4) $C_{10}H_8O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot C \text{---} CO \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$ bzw.

desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester mit β -Acetyl-phenylhydrazin und Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts erst mit Wasser, dann mit Natronlauge (MICHAELIS, REMY, B. 40, 1020). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 216° unter Aufschäumen. — Liefert bei der trocknen Destillation 1-Phenyl-pyrazolon-(3).

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4) $C_{10}H_8O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \text{---} CO \\ HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ bzw.

desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CLAISEN, HAASE, B. 28, 37) oder beim Kochen seines Ammoniumsalzes mit Kalilauge (RUHEMANN, MORRELL, Soc. 61, 799). — Zersetzt sich bei $91-92^\circ$ unter Kohlendioxyd-Entwicklung (R., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther; leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen (R., M.). — Geht beim Kochen mit Wasser (R., M.; CL., H.), allmählich auch schon beim Aufbewahren (CL., H.) unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 1-Phenyl-pyrazolon-(5) über.

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{12}H_{12}O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} CO \\ HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von α, γ -Dicarboxy-

glutaconsäure-tetraäthylester mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (RUHEMANN, MORRELL, Soc. 61, 793). Beim Erwärmen von α -Methyl- α, γ -dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit Phenylhydrazin in Gegenwart von etwas Wasser auf dem Wasserbad (R., Soc. 63, 878). Aus α -Benzyl- α, γ -dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester und Phenylhydrazin bei 100° (R., M., Soc. 61, 795). Beim Erhitzen von [Phenylhydrazono-methyl]-malonsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 375) für sich auf $170-175^\circ$ (CLAISEN, HAASE, B. 28, 36). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: $117-118^\circ$ (CL., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (CL., H.). Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen (CL., H.). — Beim Erhitzen mit Natronlauge (mindestens 3 Mol NaOH auf 1 Mol des Esters) auf dem Wasserbad oder mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht 1-Phenyl-pyrazolon-(5) (CL., H.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung (R.; CL., H.). — $NH_4C_{12}H_{12}O_3N_2 + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Äther (R., M.). Spaltet sich beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser teilweise in Ammoniak und den freien Ester (R., M.). — $AgC_{12}H_{12}O_3N_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (R., M.).

Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (F., H.). — $Cu(C_6H_5O_2N_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (F., H.). — Anilinsalz $C_6H_5O_2N_2 + C_6H_5N$. Blättchen (aus Wasser). F: 120° (F., H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — m-Toluidinsalz $C_6H_5O_2N_2 + C_7H_7N$. Nadeln. Schmilzt bei 120—121° unter Zersetzung (F., H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Strychninsalz $C_6H_5O_2N_2 + C_{21}H_{22}O_2N_4$, s. Syst. No. 4793.

Äthylester $C_6H_5O_2N_2 = HN \cdot \frac{C(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)}{CO} \cdot N$. Diese Konstitution wurde von

FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] 72, 489, 501 der im folgenden beschriebenen Verbindung zugeschrieben, die aber von FRERICHS, *Ch. Z.* 37 [1913], 74 (vgl. a. PABST, *Ar.* 267 [1929], 325, 335) als Cyanmalonsäure-äthylester-amid $C_6H_5O_2N_2 = NC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ erkannt worden ist. — B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. Cyaneessigsäure-äthylester mit 2 Tln. Harnstoff (F., H., *J. pr.* [2] 72, 489). — Nadeln (aus Wasser). F: 162° (Zers.) (F., H., *J. pr.* [2] 72, 490, 493). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Essigester; löslich in 8333 Tln. Wasser von 24° (F., H., *J. pr.* [2] 72, 493). Löst sich mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein oder einem anderen Indicator glatt titrieren (F., H., *J. pr.* [2] 72, 494). Macht aus Carbonaten Kohlendioxyd frei; spaltet aus essigsauren Salzen in der Wärme Essigsäure ab; löst in der Wärme metallisches Zink unter Wasserstoff-Entwicklung (F., H., *J. pr.* [2] 72, 494). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt die Verbindung $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ (s. die Verbindung $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$, s. u.) (P., *Ar.* 267, 330, 339; vgl. F., H., *J. pr.* [2] 73, 43). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Ammoniak, Kohlendioxyd, Alkohol und Malonsäure (bezw. Kohlendioxyd und Essigsäure) (F., H., *J. pr.* [2] 72, 504). Eine gleiche oder ähnliche Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 140° oder beim Erwärmen mit 25%iger Salzsäure (F., H., *J. pr.* [2] 72, 505, 506). Beim Erhitzen mit Benzylalkohol entstehen Cyanmalonsäure-benzylester-amid (s. den Benzylester des N.N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 212) und Cyanmalonsäure-dibenzylester (s. die Verbindung $C_{17}H_{13}O_5N$, s. u.) (P., *Ar.* 267, 331, 341; vgl. F., H., *J. pr.* [2] 73, 40). Gibt beim Erhitzen mit Anilin Cyanmalonsäure-dianilid (s. die Verbindung $C_{30}H_{24}O_3N_6$, s. u.) und N.N'-Diphenyl-harnstoff (P., *Ar.* 267, 332, 345; vgl. F., H., *J. pr.* [2] 73, 21). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (F., H., *J. pr.* [2] 72, 493). — $NH_4C_6H_5O_2N_2$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 187° (Zers.) (F., H., *J. pr.* [2] 72, 495). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $KC_6H_5O_2N_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (F., H., *J. pr.* [2] 72, 495). — $Cu(C_6H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Grasgrüne Blättchen. Löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (F., H., *J. pr.* [2] 72, 496). — $AgC_6H_5O_2N_2$. Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Ammoniak (F., H., *J. pr.* [2] 72, 496). — Anilinsalz $C_6H_5O_2N_2 + C_6H_5N$. Rötliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 144—145° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., H., *J. pr.* [2] 72, 497). — m-Toluidinsalz $C_6H_5O_2N_2 + C_7H_7N$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 143° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (F., H., *J. pr.* [2] 72, 497). — Strychninsalz $C_6H_5O_2N_2 + C_{21}H_{22}O_2N_4$, s. Syst. No. 4793.

Verbindung $C_6H_5O_4N_4$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 43) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 330, 339) die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6N_4$ und ist als $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ zu formulieren. — B. Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den vorangehenden Artikel) über den Schmelzpunkt (F., H., *J. pr.* [2] 73, 43; P., *Ar.* 267, 330, 339). — Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen (F., H.; P.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak und Alkalilauge (F., H.; P.).

Verbindung $C_{17}H_{13}O_5N$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 40) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 331, 342) die Zusammensetzung $NaC_6H_4O_4N$ und ist als Natriumsalz des Cyanmalonsäure-dibenzylesters $C_{15}H_{11}O_4N = NC \cdot CH(CO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ zu formulieren. — B. Beim Erwärmen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N.N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, s. o.) mit Benzylalkohol und Einw. von Soda-Lösung auf das Reaktionsprodukt (P., *Ar.* 267, 341; vgl. F., H., *J. pr.* [2] 73, 40). — Nadeln (aus Wasser). F: 267° (F., H.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther (F., H.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen rotvioletten Niederschlag, der sich auf Zusatz von Alkohol mit rotvioletter Farbe löst; aus dieser Lösung scheiden sich bei längerem Stehenlassen schwarzviolette Prismen aus (F., H.).

Verbindung $C_{30}H_{24}O_3N_6$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 27) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 332, 346) die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_2N_4$ und ist als Cyanmalonsäure-dianilid $NC \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ aufzufassen. —

B. Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N.N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 210) mit Anilin (F., H., *J. pr.* [2] 73, 21; P., *Ar.* 267, 332, 345). — Blättchen (aus Alkohol). F: 192° (P.), 195° (F., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther (P.). Löslich in Ammoniak und Alkalilauge, unlöslich in Säuren (F., H.; P.). Die alkoh. Lösung läßt sich mit 1 n-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator titrieren (F., H.). — Beim Kochen mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen Anilin und Ammoniak (F., H.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung (F., H.). — Natriumsalz. Niederschlag. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (F., H.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (F., H.). Kann aus wäßr. Lösung mit Äther ausgeschüttelt werden (F., H.). — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Kann aus wäßr. Lösung mit Äther ausgeschüttelt werden (F., H.). — Silbersalz. Krystallflocken (P.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Ammoniak (F., H.).

Verbindung $C_{24}H_{22}O_3N_6$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 28) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 332, 346, 348) die Zusammensetzung $C_{23}H_{17}O_3N_6$ und ist als Äthylcyanmalonsäure-dianilid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-dianilid (s. die Verbindung $C_{30}H_{24}O_3N_6$, S. 210) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (F., H., *J. pr.* [2] 73, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (F., H.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Ammoniak (F., H.).

Verbindung $C_{44}H_{36}O_3N_6$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 28) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 332, 346, 348) die Zusammensetzung $C_{43}H_{30}O_3N_6$ und ist als Benzylcyanmalonsäure-dianilid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-dianilid (s. die Verbindung $C_{30}H_{24}O_3N_6$, S. 210) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Benzylchlorid auf 100° (F., H., *J. pr.* [2] 73, 28; P., *Ar.* 267, 348). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). Schmilzt bei 215° unter Zersetzung (F., H.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (F., H.). Unlöslich in Ammoniak und verd. Alkalilauge (F., H.).

Verbindung $C_{33}H_{30}O_3N_6$ vom Schmelzpunkt 175°. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 39) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 349) die Zusammensetzung $C_{32}H_{24}O_3N_6$ und ist als Cyanmalonsäure-bis-methylanilid $NC \cdot CH[CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$ aufzufassen. — *B.* Beim Behandeln von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N.N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 210) mit überschüssigem Methylanilin (F., H., *J. pr.* [2] 73, 37, 39; P., *Ar.* 267, 349). — Krystalle (aus Wasser). F: 178° (P.), 175° (Zers.) (F., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Wasser (F., H.). Sehr leicht löslich in Ammoniak und verd. Alkalilauge (F., H.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (F., H.).

Verbindung $C_{30}H_{21}O_3N_6Cl_2$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 32) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 332, 346) die Zusammensetzung $C_{29}H_{15}O_3N_6Cl_2$ und ist als Cyanmalonsäure-bis-[3-chlor-anilid] $NC \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl)_2$ aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N.N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 210) mit 3-Chlor-anilin (F., H., *J. pr.* [2] 73, 32). — Krystallinisches Pulver. F: 217° (F., H.). Sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (F., H.).

Verbindung $C_{44}H_{33}O_3N_6Cl_2$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 33) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 332, 346, 348) die Zusammensetzung $C_{43}H_{27}O_3N_6Cl_2$ und ist als Benzylcyanmalonsäure-bis-[3-chlor-anilid] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl)_2$ aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-bis-[3-chlor-anilid] (s. die Verbindung $C_{36}H_{21}O_3N_6Cl_2$, s. o.) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Benzylchlorid auf dem Wasserbad (F., H., *J. pr.* [2] 73, 33). — Nadeln (aus Eisessig). F: 186–188° (F., H.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (F., H.). Unlöslich in Ammoniak und verd. Alkalilauge (F., H.).

Verbindung $C_{44}H_{29}O_3N_6Br_2$. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 34) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 332, 346, 348) die Zusammensetzung $C_{43}H_{23}O_3N_6Br_2$ und ist als Benzylcyanmalonsäure-bis-[3-brom-anilid] $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br)_2$ aufzufassen. — *B.* Bei der Einw. von 3-Brom-anilin auf Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N.N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 210) und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung auf dem Wasserbad (F., H., *J. pr.* [2] 73, 33). — Nadeln (aus Eisessig). F: 185–187° (F., H.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Ammoniak und verd. Alkalilauge (F., H.).

Verbindung $C_{23}H_{20}O_3N_6$ vom Schmelzpunkt 186°. Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 31) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929],

351) die Zusammensetzung $C_{18}H_{11}O_5N_3$ und ist als Cyanmalonsäure-di-m-toluidid $NC \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ aufzufassen. — B. Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N,N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 210) mit m-Toluidin auf 190° (F., H., *J. pr.* [2] 73, 31; P., *Ar.* 267, 351). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186° (F., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (F., H.). Leicht löslich in Ammoniak und verd. Alkalilauge (F., H.).

Verbindung $C_{22}H_{20}O_5N_4$ vom Schmelzpunkt 221° . Wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 31) unter dieser Formel beschrieben, hat aber nach PABST (*Ar.* 267 [1929], 352) die Zusammensetzung $C_{18}H_{11}O_5N_3$ und ist als Cyanmalonsäure-di-p-toluidid $NC \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ aufzufassen. — B. Bei starkem Erhitzen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N,N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 210) mit überschüssigem p-Toluidin (F., H., *J. pr.* [2] 73, 29; P., *Ar.* 267, 351). — Blättchen (aus Eisessig). F: 221° (F., H.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (F., H.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (F., H.).

Benzylester des N,N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $HN \cdot \begin{array}{c} \diagup (CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \\ \diagdown CO \end{array} \cdot N$. Diese Konstitution wurde von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] 73, 41) der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, die aber von PABST (*Ar.* 267 [1929], 331, 341) als Cyanmalonsäure-benzylester-amid $NC \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ erkannt worden ist. — B. Beim Erwärmen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid (s. den Äthylester des N,N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs, S. 210) mit Benzylalkohol (F., H., *J. pr.* [2] 73, 40; P., *Ar.* 267, 341). — Krystalle (aus 10% igem Alkohol). F: 148° (Zers.) (F., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser (F., H.). Läßt sich mit 1 n-Alkalilauge titrieren (F., H.). Macht aus Carbonaten Kohlendioxyd frei (F., H.). Löst in der Wärme Zink unter Wasserstoff-Entwicklung (F., H.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (F., H.).

6. **Acetyl-diazomethan-carbonsäure, α -Diazo-acetessigsäure** $C_4H_4O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} N \\ \diagup \\ N < C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO \cdot CH_3 \end{array} \end{array}$

Acetyl-diazomethan-carbonsäure-äthylester, α -Diazo-acetessigsäure-äthylester
 $C_6H_8O_3N_2 = \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ N < C \begin{array}{l} \diagup CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO \cdot CH_3 \end{array} \end{array}$. Diese Verbindung wird unter der Formel $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot N \\ \diagup \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \end{array}$ Syst. No. 4585, abgehandelt (vgl. a. Ergw. Bd. III/IV, S. 260).

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_3N_2$.

1. **6-Oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3), Pyridazinon-(6)-carbonsäure-(3)** $C_6H_6O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CO_2H) : N \\ | \\ H_2C \cdot CO \cdot NH \end{array}$. B. Beim Eindampfen von α -Oxo-glutarsäure mit Hydrazinsulfat und Natronlauge auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 42, 655). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserfrei bei 198° . Leicht löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Brom in Eisessig Pyridazon-(6)-carbonsäure-(3) (S. 218). — Ammoniumsalz. Blättchen. — $NaC_6H_5O_3N_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ist bei 145° krystallwasserfrei. — $AgC_6H_5O_3N_2 + C_6H_5O_3N_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $AgC_6H_5O_3N_2$. Nadeln.

2. **6-Oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(4), Pyridazinon-(6)-carbonsäure-(4)** $C_6H_6O_3N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC : CH : N \\ | \\ H_2C \cdot CO \cdot NH \end{array}$. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] als Pyrazolon-(3 bzw. 5)-essigsäure-(4), S. 214 erkannt.

1-Phenyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC : CH : N \\ | \\ H_2C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] als 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4), S. 214 erkannt.

3. [(5 bezw. 3) - Oxo - pyrazolnlyl - (3 bezw. 5)] - essigsäure, Pyrazolon-(5 bezw. 3) - essigsäure - (3 bezw. 5) $C_5H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ bezw.
 $HC \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$
 $OC \cdot NH \cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

Äthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_3H_5O(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Stehenlassen von 1 Tl. Hydrazinhydrat mit 4 Tln. Acetondicarbonsäurediäthylester (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 338). — Blättchen (aus warmem Wasser). F: 189—190°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, leicht in Alkohol und Toluol, schwer in Wasser, Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Läßt sich nicht ohne Zersetzung verseifen. — Wirkt antipyretisch.

Hydrazid $C_5H_5O_3N_4 = N_2C_3H_5O(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)$. *B.* Beim Stehenlassen von 1 Tl. Hydrazinhydrat mit ca. 2 Tln. Acetondicarbonsäurediäthylester in Gegenwart von etwas Äther (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 343). — Gelbliches, krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Reduziert FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Wärme. Das salzsaure Salz gibt mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol Natriumnitrit im Kältegemisch 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-azid (S. 259). — $C_5H_5O_3N_4 + 2HCl$. Krystallpulver. F: 104—105°.

Benzalhydrazid $C_{12}H_{11}O_3N_4 = N_2C_3H_5O(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus dem Hydrazid der Pyrazolon-(5)-essigsäure-(3) und Benzaldehyd beim Schütteln in angesäuertem Wasser (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 345). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 190° unter Zersetzung. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol oder aus heißem Nitrobenzol.

3-Nitro-benzalhydrazid $C_{13}H_{11}O_4N_5 = N_2C_3H_5O(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 346). — Schmilzt oberhalb 145° unter Zersetzung.

Cinnamalhydrazid $C_{14}H_{14}O_3N_4 = N_2C_3H_5O(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5)$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 145° unter Zersetzung (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 347).

Salicylalhydrazid $C_{13}H_{11}O_4N_4 = N_2C_3H_5O(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)$. *B.* Aus dem Hydrazid der Pyrazolon-(5)-essigsäure-(3) und Salicylaldehyd (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 346). — Krystallinisches Pulver. F: 200° (Zers.). Verharzt leicht.

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{array} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetondicarbonsäure und salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (Höchstes Farbw., D.R.P. 59126; *Frdl.* 3, 925; v. PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3253). Beim Kochen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester mit überschüssiger Natronlauge (Höchstes Farbw., D.R.P. 32277; *Frdl.* 1, 213; v. P., *A.* 261, 171). — Nadeln (aus Wasser). F: 134° (v. P.). Löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (v. P.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (v. P.).

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{array} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester mit 1 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (Höchstes Farbw., D.R.P. 32277; *Frdl.* 1, 213; v. PECHMANN, *A.* 261, 171). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 85° (H. F.; v. P.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (v. P.).

1-[4-Äthoxy-phenyl]-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3) $C_{13}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \end{array} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetondicarbonsäure und 4-Äthoxy-phenylhydrazin bei Gegenwart von Salzsäure (Höchstes Farbw., D.R.P. 68159; *Frdl.* 3, 933). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 164° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren. — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 1-[4-Äthoxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5).

1-Acetyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester $C_8H_{11}O_4N_2 =$
 $H_3C-\frac{OC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N}{C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester und Acetanhydrid (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] **64**, 339). — Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). *F*: 116—117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

4. [3 (bzw. 5)-Oxo-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure, Pyrazolon-(3 bzw. 5)-essigsäure-(4) $C_6H_5O_3N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \frac{H}{\parallel} \frac{NH \cdot NH}{\backslash} \frac{CO}{\backslash} \quad \text{bzw.} \quad HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash}$
 desmotrope Oxy-Formen. Zur Konstitution vgl. SONN, *A.* **518** [1935], 293. — *B.* Aus dem Äthylester bei der Einw. von Barytwasser oder alkoh. Alkalilauge in der Kälte (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2063; *J. pr.* [2] **51**, 142). — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung (v. R.). Mäßig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (v. R.). — Bei der Destillation des Calciumsalzes mit überschüssigem Natronkalk entsteht 4-Methylpyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 60) (v. R.). — $Cu(C_6H_5O_3N_2)_2 + 11\frac{1}{2}H_2O$. Stahlblaue Prismen (aus Wasser) (v. R.). — $AgC_6H_5O_3N_2$. Niederschlag (v. R.). — $Ca(C_6H_5O_3N_2)_2 + H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (v. R.). — $Ba(C_6H_5O_3N_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Prismen (v. R.). — $Pb(C_6H_5O_3N_2)_2$. Unlösliches Pulver (v. R.).

Methylester $C_6H_5O_3N_2 = N_2C_2H_5O(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Aus Formylbernsteinsäure-dimethylester und Hydrazinhydrat (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 143). — Prismen (aus verd. Alkohol). *F*: 209—210°.

Äthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_2H_5O(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus 1 Mol Formylbernsteinsäure-diäthylester und 1 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2062; *J. pr.* [2] **51**, 144). — Krystallkörner (aus 30%igem Alkohol). *F*: 172°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Spaltet bei Einw. von Säuren Hydrazin ab. — $AgC_7H_9O_3N_2$. Niederschlag.

Hydrazid $C_6H_5O_4N_4 = N_2C_2H_5O(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrazolon-(3)-essigsäure-(4)-äthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2062; *J. pr.* [2] **51**, 145). — Krystalle. *F*: oberhalb 250°. Sehr leicht löslich.

Isopropylidenhydrazid $C_6H_{12}O_4N_4 = N_2C_2H_5O[CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2]$. *B.* Beim Auflösen von Pyrazolon-(3)-essigsäure-(4)-hydrazid in Aceton (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 146). — Nadelchen und Prismen (aus Aceton). Schmilzt oberhalb 250°.

Benzalhydrazid $C_{12}H_{13}O_4N_4 = N_2C_2H_5O(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus Pyrazolon-(3)-essigsäure-(4)-hydrazid und Benzaldehyd in Wasser (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2063; *J. pr.* [2] **51**, 146). — Flocken (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 250°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash} \quad \text{bzw.} \quad HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash}$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5) mit chloressigsaurem Natrium in alkal. Lösung (SONN, *A.* **518** [1935], 293). Beim Kochen von 1-Phenylpyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester mit verd. Natronlauge (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 355). — Prismen (aus Wasser oder Aceton). *F*: 178—179° (W., B., R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 240° unter Gasentwicklung (W., B., R.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Bis-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)] (Syst. No. 4173) (W., B., R.; vgl. SONN, *A.* **518** [1935], 293).

Methylester $C_{12}H_{13}O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash} \quad \text{bzw.} \quad CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash}$
 desmotrope Formen.

B. Aus Formylbernsteinsäure-dimethylester und Phenylhydrazin in Methanol bei 150° (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 368). — Schuppen (aus Essigester). *F*: 133—134°.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash} \quad \text{bzw.} \quad C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash}$
 desmotrope Formen.

B. Beim Erhitzen von Formylbernsteinsäure-diäthylester mit 1 Mol Phenylhydrazin auf 100°, zuletzt auf 150° (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 354). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). *F*: 111—112°.

Phenylhydrazid $C_{17}H_{16}O_4N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash} \quad \text{bzw.} \quad C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \frac{H}{\parallel} \frac{N \cdot N}{\backslash} \frac{CO}{\backslash}$
 desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Formylbernsteinsäure-diäthylester mit 2 Mol

Phenylhydrazin auf 150° (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, A. 363, 357; vgl. REITTER, BENDER, A. 339, 379 Anm.). Aus dem Phenylhydrazon des α -Formyl-bernsteinsäure- α -methylester- α -phenylhydrazids (Bd. XV, S. 376) beim Kochen mit verd. Methanol (REL., BE., A. 339, 378). Beim Kochen von 1 Mol Aconsäure-methylester (Bd. XVIII, S. 396) mit 2 Mol Phenylhydrazin und Methanol (REL., BE., A. 339, 376, 377). Beim Erhitzen von 1 Mol 1-Phenylpyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester mit 1 Mol Phenylhydrazin auf 150° (W., BÖ., REV., A. 363, 358). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 170° und zersetzt sich völlig bei 186—190° (REL., BE.); schmilzt bei 192—194° unter Braunfärbung (W., BÖ., REV.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol (REL., BE.). Löslich in verd. Salzsäure und in Alkalilauge (REL., BE.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit einer Spur Kaliumdichromat eine karmoisinrote, allmählich in Violett übergehende Färbung (W., BÖ., REV.).

5. 5 (bezw. 3) - Oxo - 4 - methyl - pyrazolin - carbonsäure - (3 bezw. 5), 4 - Methyl - pyrazolon - (5 bezw. 3) - carbonsäure - (3 bezw. 5) $C_6H_5O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C \text{=} C \cdot CO_2H$
 $OC \cdot NH \cdot \overset{||}{N}$ bezw. $OC \cdot NH \cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. B. Aus dem Äthylester beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge (WISLICENUS, ARNOLD, A. 246, 331). — Blättchen (aus Alkohol). F: 220—221° (W., A.). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht 1-Phenyl-4-methylpyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 61) (FICHTER, ENZENAUER,UELLENBERG, B. 33, 497; vgl. STOLZ, B. 38, 3273).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 =$ $CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen.
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N}$

B. Beim Erhitzen von Methyloxallessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 375) auf 120° (WISLICENUS, ARNOLD, A. 246, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

6. 5 (bezw. 3) - Oxo - 3 (bezw. 5) - methyl - pyrazolin - carbonsäure - (4), 3 (bezw. 5) - Methyl - pyrazolon - (5 bezw. 3) - carbonsäure - (4) $C_6H_5O_3N_2 =$
 $HO_2C \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bezw. $HO_2C \cdot C \text{=} C \cdot CH_3$
 $OC \cdot NH \cdot \overset{||}{N}$ bezw. $OC \cdot NH \cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Acetylmalonsäure-diäthylester auf gleiche Teile salzsaures Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Alkohol (MICHAEL, J. pr. [2] 37, 476; Am. 14, 497; vgl. SCHOTT, B. 29, 1993, 1995). Bei der Einw. von Diacetylmalonsäure-diäthylester auf Phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig (SCHOTT, B. 29, 1994). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 119—121° (M.), 119—121,5° (SCH.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (M.). — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violettrote Färbung (SCH.).

7. 5 - Oxo - 4 - methyl - Δ^1 - pyrazolin-carbonsäure-(4), 4-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4) $C_6H_5O_3N_2 =$ $(HO_2C)(CH_3)C \text{---} CH$
 $OC \cdot NH \cdot \overset{||}{N}$

1.4 (P) - Dimethyl - pyrazolon - (5) - carbonsäure - (4) $C_6H_5O_3N_2 =$
 $(HO_2C)(CH_3)C \text{---} CH$ (?) B. Beim Erhitzen des Äthylesters mit 50%iger Kalilauge (RUHEMANN, B. 29, 1018). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 222° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

1.4 (P) - Dimethyl - pyrazolon - (5) - carbonsäure - (4) - äthylester $C_9H_{12}O_3N_2 =$
 $(C_6H_5 \cdot O_2C)(CH_3)C \text{---} CH$ (?) B. Beim Erhitzen des Silbersalzes des Pyrazolon-(3 bezw. 5)-carbonsäure-(4)-äthylesters mit Methyljodid auf dem Wasserbad (RUHEMANN, B. 27, 1661; 29, 1017). — Prismen (aus Äther). F: 88—89°. Löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser.

1 - Phenyl - 4 (?) - methyl - pyrazolon - (5) - carbonsäure - (4) $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $(HO_2C)(CH_3)C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters mit konz. Alkalilauge (RUHEMANN, MORRELL, *B.* 28, 987). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 189° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in Ammoniak. — $AgC_{11}H_9O_3N_2$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)(CH_3)C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylesters mit Methyljodid auf dem Wasserbad (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 61, 798; *B.* 28, 987). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71—72°.

8. 2 - Oxo-5-methyl- Δ^4 -imidazolin-carbonsäure-(4), 5-Methyl-imidazolon-(2)-carbonsäure-(4) $C_5H_6O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot C \cdot NH \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \end{array} > CO$ bzw. desmotrope Oxy-Formen.

Äthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_3H_4O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 1 Mol salzsäurem α -Amino-acetessigsäure-äthylester und 1 Mol Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbad (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1144). Beim Stehenlassen einer Lösung von α -Chlor-acetessigsäure-äthylester und Harnstoff in Alkohol in Gegenwart von etwas Salzsäure (BEHREND, *A.* 229, 16). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 218° (*B.*), 220—221° (*G.*, *P.*). In Äther leichter löslich als in Alkohol (*B.*).

5 - Methyl-imidazolithion - (3) - carbonsäure - (4) - äthylester bzw. 2 - Mercapto-5 (bzw. 4) - methyl-imidazol-carbonsäure - (4 bzw. 5) - äthylester $C_7H_{10}O_2N_2S =$
 $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot NH \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \end{array} > CS$ bzw. $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot N \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \end{array} > C \cdot SH$ bzw. $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot NH \\ CH_3 \cdot C \cdot N \end{array} > C \cdot SH$. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung äquimolekularer Mengen von Kaliumrhodanid und salzsäurem α -Amino-acetessigsäure-äthylester (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1144). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 229° unter Aufschäumen.

3. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_3N_2$.

1. 5 - Oxo - 3 - methyl - 1.4.5.6-tetrahydro - pyridazin - carbonsäure - (4), 3-Methyl-pyridazinon-(5)-carbonsäure-(4) $C_6H_8O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3) : N \\ OC - CH_2 - NH \end{array}$

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyridazinon - (5) - carbonsäure - (4) $C_{12}H_{12}O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3) : N \\ OC - CH_2 - N \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Acetessigesterderivat des [α -Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilids (Bd. XV, S. 345) durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausgießen auf Eis (RUPE, HEBERLEIN, *A.* 301, 61). — Nadeln. Zersetzt sich gegen 230°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Anilin, wird aber aus dieser Lösung durch Alkohol nicht mehr gefällt. Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen.

2. 2 - Oxo - 4 - methyl - 1.2.3.6 - tetrahydro - pyrimidin - carbonsäure - (5)
 $C_6H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot C \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot NH \\ CH_2 - NH \end{array} > CO$.

Äthylester $C_8H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot NH \\ CH_2 - NH \end{array} > CO$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches aus Methylenharnstoff (Bd. III, S. 48), Acetessigester und absol. Alkohol im Rohr auf 120—125° (BIGINELLI, *G.* 23 I, 391). — Nadeln. F: 260—261°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

3. [5 (bzw. 3) - Oxo - 3 (bzw. 5) - methyl - pyrazolnnyl - (4)] - essigsäure, 3 (bzw. 5) - Methyl - pyrazolon - (5 bzw. 3) - essigsäure - (4) $C_6H_8O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC - C \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot C = C \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{array}$ bzw. desmotrope Oxy-Formen.

Äthylester $C_9H_{11}O_3N_2 = N_2C_3H_5O(CH_2)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Acetbernsteinsäureester in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 50, 518). — Blätter (aus Alkohol) oder Tafeln (aus Wasser). *F:* 166°. Schwer löslich in Äther und Benzol leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4) $C_{11}H_{11}O_3N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol Natrium-acetbernsteinsäureester in Äther (MICHAEL, *Am.* 14, 514, 515). Beim Kochen einer alkal. Lösung von 1 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 1 Mol chloressigsaurem Natrium (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] 54, 198). Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester mit 10%iger Schwefelsäure (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2052) oder konz. Kalilauge (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* 71, 332). — Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser) (R., H.). Schmilzt wasserfrei bei 180° unter Gasentwicklung (R., H.), bei 178° (K., B.; H.). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin (H.). — Geht beim Erhitzen auf 200° unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 64) über (K., A. 238, 165). — $NaC_9H_{11}O_3N_2$. Prismen. Zersetzt sich langsam beim Erhitzen auf 100° unter Braunfärbung (M.). Löslich in Wasser.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetylbernsteinsäure-diäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 376) beim Erhitzen auf 150° (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2052; K., A. 238, 164) oder auf 170° (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* 71, 332). — Krystalle (aus Ligroin). *F:* 138° (K., BL.; K.), 139—140° (R., H.). Leicht löslich in Alkalilauge (R., H.).

4. [5 (bzw. 3) - Oxo - 4 - methyl - pyrazoliny] - (3 bzw. 5)] - essigsäure, 4 - Methyl - pyrazolon - (5 bzw. 3) - essigsäure - (3 bzw. 5) $C_6H_5O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$ bzw. $OC \cdot NH \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$ bzw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit Natronlauge (PETRENKO-KRITSCHENKO, EPHRUSSI, *Ж.* 27, 334; A. 289, 60). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 168—169° unter Zerfall in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 64) (P.-K., E.; P.-K., B. 28, 3203). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther (P.-K., E.).

1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol β -Oxo- α -methyl-glutarsäure-diäthylester mit 1 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (PETRENKO-KRITSCHENKO, EPHRUSSI, *Ж.* 27, 333; A. 289, 59). — Tafeln (aus verd. Alkohol). *F:* 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther.

5. 5 - Oxo - 4,4 - dimethyl - Δ^2 - pyrazolin-carbonsäure-(3), 4,4-Dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_6H_5O_3N_2 =$
 $(CH_3)_2C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$

1-Phenyl-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2 =$
 $(CH_3)_2C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\text{---}}$ *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Dimethyloxalessigsäure-diäthylester mit 1 Mol Phenylhydrazin zuerst auf 100°, dann auf 190—200° (RASSOW, BAUER, *B.* 41, 965; *J. pr.* [2] 80, 99). Aus Dimethyloxalessigsäure-diäthylester-phenylhydrazon beim Erhitzen für sich auf 200—250° (R., B., *J. pr.* [2] 80, 90). — Würfel (aus absol. Alkohol). *F:* 81°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. — Die Lösungen in organischen Mitteln, außer in Petroläther, fluorescieren blau.

4. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3N_2$.

1. 2-Oxo-4.6-dimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)
 $C_7H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) - NH \\ \diagdown CH(CH_3) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$.

Äthylester $C_9H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) - NH \\ \diagdown CH(CH_3) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erhitzen von Acetessigester mit Acetaldehyd, Harnstoff und absol. Alkohol im Rohr auf 100° (BIGINELLI, G. 23 I, 392). — Prismen (aus verd. Alkohol). Triklin (RIVA, G. 23 I, 393). F: $195-196^\circ$.

2. [5-Oxo-3.4-dimethyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(4)]-essigsäure, 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4) $C_7H_{10}O_3N_2 =$
 $(HO_2C \cdot CH_3)(CH_3)C \begin{smallmatrix} \diagup C - CH_3 \\ \diagdown OC \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4) $C_{13}H_{14}O_3N_2 =$
 $(HO_2C \cdot CH_3)(CH_3)C \begin{smallmatrix} \diagup C - CH_3 \\ \diagdown OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix}$. B. Bei kurzem Kochen einer alkal. Lösung von 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) mit der äquimolekularen Menge von chloressigsaurem Natrium (HIMMELBAUER, J. pr. [2] 54, 210; vgl. STOLZ, J. pr. [2] 55, 155, 161). Der (nicht näher beschriebene) Äthylester entsteht aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) beim Kochen mit Chloressigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung (ST., J. pr. [2] 55, 162). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser) (H.; ST.). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 102° (H.), bei 103° nach vorherigem Erweichen (ST.); wird bei 115° krystallwasserfrei (ST.). Kp_{10} : 200° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in siedendem Wasser (H.). — Beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung (ST.).

Methylester $C_{14}H_{16}O_3N_2 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_3)(CH_3)C \begin{smallmatrix} \diagup C - CH_3 \\ \diagdown OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix}$. B. Beim Kochen von 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4) mit Methanol und Schwefelsäure (STOLZ, J. pr. [2] 55, 162). — Prismen (aus Methanol). F: 143° .

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.1. Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_3N_2$.

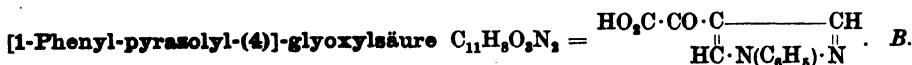
1. 6-Oxo-dihydropyridazin-carbonsäure-(3), Pyridazon-(6)-carbonsäure-(3) bzw. 6-Oxy-pyridazin-carbonsäure-(3) $C_5H_4O_3N_2 =$
 $HC \cdot C(CO_2H) : N \begin{smallmatrix} \diagup HC - CO - NH \\ \diagdown HC - C(OH) = N \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von Pyridazinon-(6)-carbonsäure-(3) mit Brom in heißem Eisessig (GABRIEL, B. 42, 657). — Krystalle (aus Wasser). F: $259-260^\circ$ (Zers.). Leicht löslich in Alkalilauge. — Zerfällt beim Schmelzen in Kohlendioxyd und Pyridazon-(3) (Bd. XXIV, S. 79).

2. 6-Oxo-dihydropyridazin-carbonsäure-(4), Pyridazon-(6)-carbonsäure-(4) $C_5H_4O_3N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \cdot CH : N \begin{smallmatrix} \diagup HC \cdot CO \cdot NH \\ \diagdown HC \cdot CO \cdot NH \end{smallmatrix}$

1-Phenyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(4) $C_{11}H_8O_3N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \cdot CH : N \begin{smallmatrix} \diagup HC \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown HC \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von SONN (A. 518, 293) als Bis-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)] (Syst. No. 4173) erkannt.

3. 3-Oxo-dihydropyrazin-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_3N_2 = HN < \begin{smallmatrix} CO \cdot C(CO_2H) \\ CH = CH \end{smallmatrix} > N$.

3-Imino-dihydropyrazin-carbonsäure-(2) bzw. 3-Amino-pyrazin-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_3N_2 = HN < \begin{smallmatrix} C(NH) \cdot C(CO_2H) \\ CH = CH \end{smallmatrix} > N$ bzw. $N < \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot C(CO_2H) \\ CH = CH \end{smallmatrix} > N$. B. Beim Erwärmen von 1 Mol Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)-diamid mit einer Lösung von 1 Mol Kaliumhypobromit (GABRIEL, SONN, B. 40, 4858). — Nadeln (aus Wasser). F: $209-210^\circ$ (Zers.). Im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-Amino-dihydropyrazin (Bd. XXIV, S. 82). — $Ba(C_5H_4O_3N_2)_2$. Krystalle.



Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4-bromacetyl-pyrazol mit der berechneten Menge Permanganat in verd. Natronlauge auf 60—70° (SEVERINI, R. A. L. [4] 7 II, 379). — Nadeln (aus verd. Alkohol), F: 168° (Zers.). Löslich in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit siedender alkalischer Permanganat-Lösung 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4).



bezw. $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}$. *B.* Aus α -Oxy- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure (S. 187) oder aus α -Amino- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure (Histidin; Syst. No. 3776) beim Kochen mit verd. Salpetersäure (KNO₃, *B. Ph. P.* 10, 116, 117). — Bräunt sich bei 220°, verkohlt bei 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung Imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5). — Ammoniumsalz. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Oxim $C_5H_5O_2N_3 = N_2C_3H_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$. B. Aus [Imidazy]- (4 bzw. 5)]-glyoxylsäure und Hydroxylamin in Soda-Lösung (Knoor, B. Ph. P. 10, 117). — Nadeln. F. 220°.



5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2-methyl-imidazolenin-carbonsäure-(4) oder [Benzol-sulfonsäure-(1)]- <4 azo 5 (bzw. 4) > - (2-methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5)) $C_{11}H_{10}O_5N_4S =$ $HO_3S \cdot C \cdot N \cdot N \cdot C \cdot NH \cdot N \cdot C \cdot CH_3$ oder $HO_3S \cdot C \cdot C \cdot NH \cdot N \cdot C \cdot NH \cdot N \cdot C \cdot CH_3$ bzw. $HO_3S \cdot C \cdot C \cdot NH \cdot N \cdot C \cdot NH \cdot N \cdot C \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. FARGHER, PYMAN, *Soc.* 115 [1919], 226, 230. — B. Aus 2-Methyl-imidazol-dicarbonensäure-(4,5) und p-Diazobenzolsulfonsäure in Natronlauge (BURIAN, *B.* 37, 701, 702). — Orangerote Nadeln mit $2H_2O$. Verkohlt bei $150-160^\circ$ (B.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (B.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_3N_2$.

1. **6-Oxo-5-methyl-dihydropyridazin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)** $C_6H_6O_2N_2$ = $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array}$

1-Phenyl-5-methyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{10}O_2N_2 =$
 $HC \cdot C(CO_2H) : N$
 $CH_3 \cdot C \text{---} CO \text{---} N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α -Oxy- α' -phenylhydrazono- α -methyl-glutarsäure beim Schmelzen oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (WOLFF, A. 317, 13). Beim Erhitzen von α -Phenylhydrazono- γ -amino-butan- α, γ -dicarbonsäure mit Salzsäure (D: 1,14) (DE JONG, R. 23, 146). Beim Kochen von α -Phenylhydrazono- γ -valerolacton- γ -carbonsäure (Bd. XVIII, S. 452) mit Salzsäure (D: 1,14) (DE J., A. 319, 125). Aus 5-Benzolazo-2,6-dioxy-3-methylpyridin (Bd. XXII, S. 585) durch Kochen mit Kalilauge und Zusatz von Salzsäure (RUHMANN, B. 27, 1268, 1273). Beim Kochen des Äthylesters mit Kalilauge (DE J., R. 23, 284). — Nadeln (aus Wasser). F: 213—214° (W.). 216° (R.; DE J., R. 23, 284; 23, 146). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und kaltem Wasser (W.). Leicht löslich in Kaliumcarbonat-Lösung (DE J., R. 23, 146). — Liefert beim Erhitzen auf 220—240° 2-Phenyl-4-methyl-pyridazon-(3) (Bd. XXIV, S. 83) (W.). — $KC_{15}H_9O_2N_2$. Leicht löslich (DE J., A. 319, 126).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HC \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : N$
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{H}{|}}{C} \text{---} CO \text{---} \overset{\overset{H}{|}}{N} \cdot C_6H_5$. B. Beim Sättigen einer

alkoh. Lösung der α -Phenylhydrazono- γ -valerolacton- γ -carbonsäure mit Chlorwasserstoff ohne Kühlung (DE JONG, *R.* **22**, 284). Beim Erhitzen von α -Phenylhydrazono- γ -valerolacton- γ -carbonsäure-äthylester mit alkoh. Salzsäure (DE J.). Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-methyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3) mit Alkohol + Chlorwasserstoff (DE J.). — F: 125°. Unlöslich in Wasser.

2. **6-Oxo-2-methyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-pyrimidin-(6)-carbonsäure-(4)** bzw. **6-Oxy-2-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_6H_6O_3N_2 = HC \cdot \overset{\overset{C(CO_2H) \cdot N}{|}}{CO} > C \cdot CH_3$ bzw. $HC \cdot \overset{\overset{C(CO_2H) \cdot N}{|}}{C(OH)=N} > C \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen von salzsaurem Acetamidin, Oxalessigester und 15%iger Natronlauge (PINNER, *B.* **25**, 1423; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 221). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser und verd. Säuren.

3. **[3 (bzw. 5) - Methyl-pyrazolyl-(4)]-glyoxylsäure** $C_6H_6O_3N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $HO_2C \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $HC : NH \cdot \overset{\overset{H}{|}}{N}$ bzw. $HC : N \cdot \overset{\overset{H}{|}}{NH}$

[1-Phenyl-5-methyl-pyrazolyl-(4)]-glyoxylsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 1-Phenyl-5-methyl-4-acetyl-pyrazol mit verd. Kaliumpermanganat-Lösung (CLAISEN, *A.* **295**, 321). — Nadeln (aus Wasser). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser. — $AgC_{11}H_9O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{16}O_2N_4 = HO_2C \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $HC : N \cdot \overset{\overset{H}{|}}{N} \cdot C_6H_5$. B. Aus [1-Phenyl-5-methyl-pyrazolyl-(4)]-glyoxylsäure und essigsäurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (CLAISEN, *A.* **295**, 322). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 207–208°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_3N_2$.

1. **6-Oxo-2-äthyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-Äthyl-pyrimidin-(6)-carbonsäure-(4)** bzw. **6-Oxy-2-äthyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_7H_8O_3N_2 = HC \cdot \overset{\overset{C(CO_2H) \cdot N}{|}}{CO} > C \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \cdot \overset{\overset{C(CO_2H) \cdot N}{|}}{C(OH)=N} > C \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen von salzsaurem Propionamidin, Oxalessigester und 15%iger Natronlauge (PINNER, *B.* **25**, 1424; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 227). — Nadeln mit $1,5H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 216° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton.

2. **[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-essigsäure, 4-Methyl-pyrimidin-(6)-essigsäure-(2)** bzw. **[6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)]-essigsäure** $C_7H_8O_3N_2 = HC \cdot \overset{\overset{C(CH_3) \cdot N}{|}}{CO} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. $HC \cdot \overset{\overset{C(CH_3) \cdot N}{|}}{C(OH)=N} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen.

Amid $C_7H_8O_2N_3 = N_2C_4H_5O(CH_3)(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2)$. B. Bei längerer Einw. von Acetessigester auf salzsaures, mit der berechneten Menge Natronlauge versetztes Malonsäureamid-amidin (PINNER, *B.* **28**, 479). — Nadeln (aus Wasser). F: 250° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

3. **5¹ (bzw. 3¹)-Oxo-4-methyl-5 (bzw. 3) - äthyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5), 4-Methyl-5 (bzw. 3)-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5)**
 $C_7H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{H}{|}}{C} \cdot NH \cdot \overset{\overset{H}{|}}{N}$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{H}{|}}{C} \cdot N \cdot \overset{\overset{H}{|}}{NH}$. B. Bei der Kondensation von Diazoacetylacetone $C_6H_6O_3N_2$ (Syst. No. 4545) mit Acetessigester bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (WOLFF, *A.* **325**, 182). Beim Verseifen der Alkylester mit alkoh. Alkalilauge (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 391; K., RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1129). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 233° (K.; K., R.), 235° (W.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (W.). Leicht löslich in konz. Salzsäure (W.). — Bei der trocknen

Destillation des Silbersalzes unter vermindertem Druck entsteht 4-Methyl-3-acetyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 94) (K., R.). Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung bildet sich 4-Methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (K.; K., R.; W.).

Methylester $C_6H_{10}O_3N_2 = N_2C_3H(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Diazoessigsäure-methylester in verdünnter alkalischer Lösung (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1129). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). *F.*: 152°. Leicht löslich in Alkalilauge.

Äthylester $C_9H_{12}O_3N_2 = N_2C_3H(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylaceton mit Diazoessigester in 1,5%iger Natronlauge auf ca. 80° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 389). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Acetessigester, Diazoacetylaceton $C_5H_6O_2N_2$ (Syst. No. 4545) und Natriumhydroxyd in wäßr. Lösung auf 50—60° (WOLFF, *A.* **325**, 181). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). *F.*: 121° (W.), 123—124° (K.). *Kp*₂₅: 202° (K.). Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig (K.), ziemlich leicht in heißem Wasser (W.). Löslich in Ammoniak (K.). — Natriumsalz. Nadeln (K.).

Oxim des Äthylesters $C_9H_{13}O_3N_3 = N_2C_3H(CH_3)[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in Alkohol (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 391). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Phenylhydrazon des Äthylesters $C_{15}H_{18}O_2N_4 = N_2C_3H(CH_3)[C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester und Phenylhydrazin in Alkohol (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1130). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Benzol.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{15}O_3N_5 = N_2C_3H(CH_3)[C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren des Äthylesters mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Alkohol (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1130). — Krystalle mit 4H₂O (aus Wasser). *F.*: 220—221°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

1.4-Dimethyl-5 (oder 3)-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3 oder 5) $C_8H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(CH_3) \cdot N$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N \cdot N \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1130). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 185° bis 186°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, Benzol und Wasser.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot N_2C_3(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des 4-Methyl-5-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylesters mit Methyljodid in Alkohol (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1130). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

1-Äthyl-4-methyl-5 (oder 3)-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3 oder 5) $C_9H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_2H_5) \cdot N$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N \cdot N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1131). — Nadeln. *F.*: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot N_2C_3(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Äthylester der 1.4-Dimethyl-5(oder 3)-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3 oder 5) (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1131). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Wasser.

4. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_3N_2$.

1. β -[5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazolinyl-(4)]-crotonsäure. 3 (bezw. 5)-Methyl-4-[carboxy-isopropenyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3) oder β -[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-buttersäure, 3-Methyl-4-[carboxy-isopropyliden]-pyrazolon-(5) $C_8H_{10}O_3N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $HO_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \end{array}$ bzw. desmo-
 trope Oxy-Formen oder $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$. Zur Konstitution und Konfiguration der unter a, b und c aufgeführten Säuren vgl. WOLFF, *B.* **36**, 3037; W., SCHREINER, *B.* **41**, 552.

a) Säure vom Schmelzpunkt 145°). B. Bei der Einw. von kalter 10%iger Natronlauge auf das Lacton $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (Syst. No. 4547) (WOLFF, B. 38, 3037, 3039; W., SCHREINER, B. 41, 551). — Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 145° (W.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W.). Leicht löslich in Soda-Lösung und 10%iger Salzsäure (W.). — Zerfällt beim Schmelzen sowie beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol auf $60\text{--}70^{\circ}$ vorwiegend in CO_2 und 3-Methyl-4-isopropenyl-pyrazolon-(5) (oder 3-Methyl-4-isopropyliden-pyrazolon-(5)) (Bd. XXIV, S. 97) (W.). Zersetzt sich beim Kochen mit 10%iger Natronlauge in CO_2 , Aceton und 3-Methyl-pyrazolon-(5) (W.). — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung (W.).

b) Säure vom Schmelzpunkt 131° . B. Bei der Einw. von kalter 10%iger Natronlauge auf das Azin des Acetessigesters (Bd. III, S. 658) (WOLFF, B. 38, 3037, 3040; W., SCHREINER, B. 41, 552). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 131° , rasch erhitzt bei 136° unter Zersetzung (W.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Chloroform (W.). Ziemlich schwer löslich in verd. Salzsäure (W.). — Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und 3-Methyl-4-isopropenyl-pyrazolon-(5) (oder 3-Methyl-4-isopropyliden-pyrazolon-(5)) (W.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in CO_2 , Aceton und 3-Methyl-pyrazolon-(5) (W.). Wird bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit 10%iger Natronlauge nicht verändert (W.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (W.).

c) Säure vom Schmelzpunkt 90° . B. Aus dem Äthylester (s. u.) durch Einw. von kalter 6,2%iger Natronlauge (WOLFF, SCHREINER, B. 41, 552, 557). — Enthält 2 Mol Krystallwasser, das im Vakuum rasch entweicht. Schmilzt wasserfrei bei ca. 90° unter Zersetzung. Die wasserhaltige Säure sintert von 100° ab und schmilzt bei $135\text{--}140^{\circ}$. Beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Wasser auf $50\text{--}60^{\circ}$ entsteht 3-Methyl-4-isopropenyl-pyrazolon-(5) (oder 3-Methyl-4-isopropyliden-pyrazolon-(5)).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2 = N_2C_7H_9O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus dem Azin des Acetessigesters beim Stehenlassen mit verd. Ammoniak oder beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol (WOLFF, B. 38, 3036, 3038). Bei 4-monatigem Aufbewahren des Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivats des Malonsäuredihydrazids (Bd. III, S. 658) in wäßr. Lösung oder beim Erhitzen von Malonsäuredihydrazid mit Acetessigester auf dem Wasserbad (BÜLOW, BOZENHARDT, B. 42, 4787, 4788, 4795, 4798). Bei der Einw. von Acetessigester auf 3-Methyl-pyrazolon-(5) in verd. Natronlauge (W., B. 38, 3036, 3038; W., SCHREINER, B. 41, 557). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186° (Bü., Bo.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (W.). Löslich in verd. Salzsäure (W.). — Zerfällt beim Schmelzen in das Lacton $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

(Syst. No. 4547) und Alkohol (W.; Bü., Bo.); dieselbe Zersetzung erfolgt bei der Einw. von 10%iger Soda-Lösung (W., Sch.). Wird durch kalte 6,2%ige Natronlauge in die Säure vom Schmelzpunkt 90° (s. o.) übergeführt (W., Sch.). Spaltet sich beim Kochen mit Natronlauge in CO_2 , Aceton, Alkohol und 3-Methyl-pyrazolon-(5) (W., Sch.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (W.).

β -[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylliden-(4)]-crotonsäure-äthylester oder β -[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylliden-(4)]-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot HC \begin{array}{c} \parallel \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \text{C} \cdot CH_3$ bzw. desmotope Formen oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C \begin{array}{c} \parallel \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \text{C} \cdot CH_3$. B. Bei mehrstündigem Erwärmen von 2,5 Mol

Acetessigester mit 1 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (STOLLÉ, B. 38, 3023, 3027). Beim Erwärmen von Acetessigester mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) auf 100° (Str.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge, löslich in Alkalicarbonat-Lösung. — Beim Erhitzen auf 150° entsteht das Lacton

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (Syst. No. 4547). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure α -Oximino- β -[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylliden-(4)]-buttersäure-äthylester (S. 262). Liefert beim Behandeln mit 2%iger Natronlauge zunächst in der Kälte, dann kurze

¹⁾ Nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] geben SEIDEL, THIER, UBER, DITTMER (B. 68, 1920) für diese Säure den Schmelzpunkt 154° (Zers.) an und formulieren sie als β -[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinylliden-(4)]-crotonsäure.

Zeit auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropenyl-pyrazolon-(5) (oder 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyliden-pyrazolon-(5)) (Bd. XXIV, S. 97). Bei der Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat bildet sich β -[1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-crotonsäure-äthylester (S. 190).

α -Brom- β -[5(=bezw. 3)-oxo-3(=bezw. 5)-methyl-pyrazolinyll-(4)]-crotonsäure oder α -Brom- β -[5-oxo-3-methyl-pyrazolinylliden-(4)]-buttersäure $C_9H_9O_3N_2Br = HO_2C \cdot CBr : C(CH_3) \cdot HC \text{---} \overset{\overset{OC \cdot NH \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \cdot CH_3$ bezw. $HO_2C \cdot CBr : C(CH_3) \cdot C \text{---} \overset{\overset{OC \cdot NH \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Oxy-Formen oder $HO_2C \cdot CHBr : C(CH_3) : C \text{---} \overset{\overset{OC \cdot NH \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \cdot CH_3$. B. Aus dem Lacton

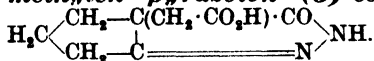
$CH_3 \cdot C \text{---} \overset{\overset{BrC \cdot CO \cdot O \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \text{---} \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot CH_3$ (Syst. No. 4547) und 5%iger Natronlauge bei längerem Stehen lassen oder kurzem Erwärmen (WOLFF, SCHREINER, B. 41, 551, 554). — F: 145° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Chloroform. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Geht bei Einw. von heißem Wasser oder warmer 5%iger Salzsäure wieder in oben genanntes Lacton über. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

2. 5¹ (bezw. 3¹) - Oxo - 4.5 (bezw. 3.4) - diäthyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5), 4 - Äthyl - 5 (bezw. 3) - acetyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5) oder 5¹ (bezw. 3¹) - Oxo - 4 - methyl - 5 (bezw. 3) - propyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5), 4 - Methyl - 5 (bezw. 3) - propionyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5)

$C_9H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot C \text{---} \overset{\overset{CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \cdot CO_2H$ bezw. $C_2H_5 \cdot C \text{---} \overset{\overset{CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C \text{---} \overset{\overset{CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C \text{---} \overset{\overset{CH_3 \cdot CO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{\mid}}{\mid}}{C} \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (KLAGES, J. pr. [2] 65, 392). — Nadeln (aus Wasser). F: 191°.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2 = N_2C_3H(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $N_2C_3H(CH_3)(CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von Propionylacetone mit Diazoessigester in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (KLAGES, J. pr. [2] 65, 392). — Krystalle. F: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser.

3. [5 - Oxo - 3.4 - trimethylen - Δ^1 - pyrazolinyll - (4)] - essigsäure, 3.4 - Trimethylen - pyrazolon - (5) - essigsäure - (4) $C_9H_{10}O_3N_2 =$



1-Phenyl-3.4-trimethylen-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-methylester $C_{15}H_{16}O_3N_2 = H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 - C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \\ \diagdown CH_2 - C \text{---} \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \text{---} N \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erwärmen des Dimethylesters der Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) mit Phenylhydrazin im Wasserbad (Körz, A. 350, 237). — Krystalle (aus Methanol). F: 146—147°.

5. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{13}O_3N_2$.

1. 6-Oxo-2.4-diäthyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5), 2.4-Diäthylpyrimidon-(6)-carbonsäure-(5) bezw. 6-Oxy-2.4-diäthyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_9H_{13}O_3N_2 = HO_2C \cdot C \text{---} \overset{\overset{C(C_2H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \text{---} NH}{\mid}}{C} \cdot C_2H_5$ bezw.

$HO_2C \cdot C \text{---} \overset{\overset{C(C_2H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \text{---} OH}{\mid}}{C} \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen der Verbindung $C_9H_{13}O_6N_4$ (s. u.) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (v. MEYER, J. pr. [2] 39, 281). — Prismen. F: ca. 244° (Zers.). — $Ag_2C_9H_{13}O_3N_2$.

Verbindung $C_9H_{13}O_6N_4 = \overset{\overset{O}{\mid}}{HO \cdot N} \text{---} \overset{\overset{O}{\mid}}{C} \cdot C \text{---} \overset{\overset{C(C_2H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \text{---} NH}{\mid}}{C} \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidon-(6) (Bd. XXIV, S. 100) mit konz. Salpetersäure in Eisessig (v. MEYER, J. pr. [2] 39, 278, 282). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Kyanäthin (Bd. XXIV, S. 101) in Eisessig in der Wärme (v. M., J. pr. [2] 39, 276). Beim

Erhitzen der mit nitrosen Gasen gesättigten essigsäuren Lösung des Aldoxims des 2,4-Diäthyl-5-formyl-pyrimidons-(6) (Bd. XXIV, S. 367) (v. M., *J. pr.* [2] **39**, 280). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und warmem Benzol. 1 Tl. löst sich bei 24° in 5320 Tln. Wasser. Löslich in Ammoniak und verd. Alkalilauge. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Ferrohydroxyd in alkal. Lösung das Aldoxim des 2,4-Diäthyl-5-formyl-pyrimidons-(6). Dieses bildet sich auch beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung oder beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol im Rohr auf 130°. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° entstehen Kohlendioxyd, Ammoniak und 2,4-Diäthyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(5). Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol das Monophenylhydrazon des 2,4-Diäthyl-5-formyl-pyrimidons-(6) (Bd. XXIV, S. 368).

2. α -Methyl- β -[5 (bezw. 3)-oxo-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazolinyll-(4)]-crotonsäure oder α -Methyl- β -[5-oxo-3-methyl-pyrazolinylliden-(4)]-

buttersäure $C_6H_{11}O_3N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw.
 $OC \cdot NH \cdot N$

$HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Oxy-Formen oder

$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Oxy-Formen oder
 $OC \cdot NH \cdot N$ B. Bei mehrtägiger Einw. von kalter Natronlauge

auf das Lacton $CH_3 \cdot C \text{---} C \text{---} C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4547) (WOLFF, SCHREINER, *B.* **41**,
 $CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot N$ 551, 554).

— Krystallisiert mit $1 H_2O$, das bei 75—80° entweicht, wobei geringe Zersetzung stattfindet. F: 162° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in Soda-Lösung. — Geht beim Erwärmen mit 5%iger Salzsäure, weniger glatt auch schon beim Kochen mit Wasser wieder in das Lacton über. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

6. α -Methyl- β -[5-oxo-3,4-dimethyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(4)]-crotonsäure

$C_{10}H_{14}O_3N_2 = [HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3)](CH_3)C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. beim Erwärmen des Lactons
 $OC \cdot NH \cdot N$

$CH_3 \cdot C \text{---} C(CH_3) \cdot C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4547) mit Natronlauge oder Barytwasser (WOLFF,
 $CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot N \text{---} N$ SCHREINER, *B.* **41**, 551, 556).

— Die Salze gehen beim Ansäuern wieder in das Lacton über. — $Ba(C_{10}H_{13}O_3N_2)_2$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

7. 6-Oxo-2-n-hexyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-n-Hexyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-n-hexyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{16}O_3N_2 = HC \text{---} C(CO_2H) \cdot N \text{---} C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ bzw.

$HC \text{---} C(CO_2H) \cdot N \text{---} C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Umsetzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Önanthamidin, Oxalessigester und wäbrig-alkoholischer Natronlauge (PINNER, *B.* **28**, 478). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 219° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3N_2)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3N_2$.

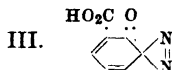
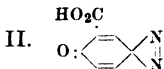
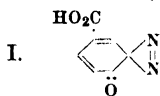
4'-Oxo-5,6-dihydro-{[cyclopenteno-(1')]-1,2':2,3-pyrazin}-carbon-säure-(3')¹⁾, 2,3-[Carboxy-acetonyle]-5,6-dihydro-pyrazin $C_8H_8O_3N_2$,

s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Das Hydrochlorid entsteht bei längerer Einw. von bei 0° gesättigter Salzsäure auf 5,6-Dihydro-pyrazin-diessigsäure-(2,3)-diäthylester (THOMAS-MAMERT, WEIL, *B.* [3] **23**, 439). — $C_8H_8O_3N_2 + HCl$. Mikroskopische Nadeln.

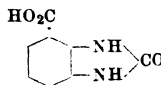
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

e) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-10} O_3 N_2$.1. Oxo-carbonsäuren $C_7 H_4 O_3 N_2$.

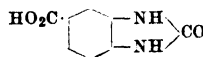
1. *o*-Chinon-diazid-(2)-carbonsäure-(4) $C_7 H_4 O_3 N_2$, Formel I, s. Bd. XVI, S. 554.
2. *p*-Chinon-diazid-(4)-carbonsäure-(2) $C_7 H_4 O_3 N_2$, Formel II, s. Bd. XVI, S. 553.
3. *o*-Chinon-diazid-(1)-carbonsäure-(3) $C_7 H_4 O_3 N_2$, Formel III, s. Bd. XVI, S. 553.

2. Oxo-carbonsäuren $C_8 H_6 O_3 N_2$.

1. **2-Oxo-benzimidazolin-carbonsäure-(4), Benzimidazolon-carbonsäure-(4)** $C_8 H_6 O_3 N_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (Bd. XIV, S. 414) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 196). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.



2. **2-Oxo-benzimidazolin-carbonsäure-(5), Benzimidazolon-carbonsäure-(5)** $C_8 H_6 O_3 N_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3,4-Diaminobenzoesäure in heißem Eisessig mit Phosgen in Benzol (ZEHRA, *B.* 23, 3631). Beim Kochen von 4-Amino-3-ureido-benzoesäure (Bd. XIV, S. 453) mit Salzsäure oder Barytwasser (GRIESS, *B.* 5, 196; ZINCKE, *A.* 291, 327) oder von 3-Amino-4-ureido-benzoesäure mit verd. Salzsäure (Zr.). — Mikroskopische Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen (Ze.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Zr.). Sehr leicht löslich in verd. Alkalicarbonat-Lösungen (Ze.). — Ammoniumsalz. Tafeln oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Zr.). — $Ba(C_8 H_5 O_3 N_2)_2 + 4 H_2 O$. Nadeln (Gr.; vgl. Zr.).

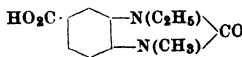
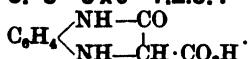


Methylester $C_8 H_5 O_3 N_2 = CH_3 \cdot O_2 C \cdot C_6 H_3 < \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzimidazolon-carbonsäure-(5) (s. o.) und Methyljodid (ZINCKE, *A.* 291, 328). — Körner (aus Methanol). Ziemlich schwer löslich in Methanol, leichter in Eisessig.

1.3 - Dimethyl - benzimidazolon - carbonsäure - (5) $C_{10} H_{10} O_3 N_2 =$

$HO_2 C \cdot C_6 H_3 < \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Neben wenig 1.3.5-Trimethyl-benzimidazolon bei der Oxydation von 1.3.5-Trimethyl-benzimidazoliumchlorid oder 1.2.3.5-Tetramethyl-benzimidazoliumchlorid mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 90–100° (PINNOW, SÄMANN, *B.* 32, 2183, 2187). — Nadeln (aus Eisessig). F: 281–282°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte oder beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,34) 1.3-Dimethyl-4.6-dinitro-benzimidazolon. — $Ca(C_{10} H_9 O_3 N_2)_2 + 3 H_2 O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, schwer löslich in Alkohol. — $Pb(C_{10} H_9 O_3 N_2)_2 + 3 H_2 O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1. **Methyl - 3 - äthyl - benzimidazolon - carbonsäure - (5)** $C_{11} H_{12} O_3 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-Äthyl-1.2.5-trimethyl-benzimidazoliumbromid mit Kaliumpermanganat in Wasser anfangs bei 48–50°, später bei 55–65° (PINNOW, SÄMANN, *B.* 32, 2188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233–234°. Sehr leicht löslich in Eisessig und heißem Essigester, leicht in heißem Alkohol, löslich in heißem Aceton und in Wasser, schwer löslich in heißem Benzol.

3. 3-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin-carbonsäure-(2) $C_8 H_6 O_3 N_2 =$ 

4-Methyl-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin-carbonsäure-(2)-methylanilid

$C_{17} H_{17} O_3 N_2 = C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CO \\ NH-CH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6 H_5 \end{smallmatrix} >$. Zur Konstitution vgl. USHERWOOD,

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(v. R.). — Liefert beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung Phthalazon (Bd. XXIV, S. 142) (v. R.). — $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Säulen (aus Wasser). F: 237° (FRÄNKEL, B. 33, 2808). — $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Blaßgrüner, mikrokristallinischer Niederschlag (v. R.). — $\text{AgC}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. Wenig lichtempfindlicher Niederschlag (v. R.).

Methylester $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)$. B. Beim Erhitzen des Silbersalzes der Phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100—120° (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 151). Aus dem Chlorid (s. u.) und heißem Methanol (FRÄNKEL, B. 33, 2809). — Nadeln und Blättchen. F: 211° (Fr.). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln (v. R.).

Äthylester $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$. B. Aus dem Chlorid (s. u.) und heißem Alkohol (FRÄNKEL, B. 33, 2809). — Nadelchen. F: 169°.

Chlorid $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl} = \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{COCl})$. B. Beim Schütteln von Phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid bei ca. 60° (FRÄNKEL, B. 33, 2809). — Nadeln (aus Benzol). F: 186°.

3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{:N} \end{matrix}$. B.

Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) mit salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (HENRIQUES, B. 21, 1610). Beim Verseifen von Phthalonsäure-diäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 379) mit Alkalilauge (DIECKMANN, MEISER, B. 41, 3261 Anm.). Aus Benzolazohomophthalonsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 568) beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (zweckmäßig unter Zusatz von etwas Eisessig) (D., M., B. 41, 3259). — Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Toluol). F: 214—215° (H.), 221—222° (SCHÖPF, B. 26, 1124). Schwer löslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonaten (H.). — Beim Erhitzen auf ca. 250° entsteht N-Phenyl-phthalazon (H.).

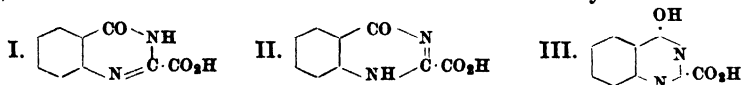
Methylester $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)\text{:N} \end{matrix}$. B. Beim Kochen von Phthalonsäure-methylester-(2) (Bd. X, S. 859) mit Phenylhydrazin in Methanol (GLOGAU, M. 25, 395).

Aus 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) und Methyljodid in Methanol im Rohr bei 110—120° (HENRIQUES, B. 21, 1611). Aus dem Silbersalz dieser Säure und Methyljodid in der Kälte (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (H.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (H.). — Spaltet beim Erhitzen auf ca. 250° Kohlendioxyd ab (H.).

Äthylester $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{:N} \end{matrix}$. B. Beim Behandeln von

Oxymethylen-homophthalonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 863) mit Benzoldiazoniumchlorid und Kaliumacetat in Alkohol (DIECKMANN, MEISER, B. 41, 3260). Beim Kochen von Phthalonsäure-diäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 379) mit Eisessig (D., M.). Aus 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) durch Einw. von alkoh. Salzsäure (D., M.). — Prismen (aus 70%igem Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser.

4. 4-Oxo-3.4 (bezw. 1.4) - dihydro - chinazolin - carbonsäure - (2), Chinazolon - (4) - carbonsäure - (2) bzw. 4 - Oxy - chinazolin - carbonsäure - (2) $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$, Formel I bezw. II bezw. III. B. Beim Behandeln von 2-Cyan-oxanilsäure (Bd. XIV,



S. 343) mit sehr verd. Salzsäure (REISSERT, GRUBE, B. 42, 3715). Aus dem Nitril (S. 228) beim Erhitzen mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung (GRIESS, B. 18, 2418). — Blättchen oder Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. F: 201—202° (R., GRU.). Gibt bei 115° das Kristallwasser ab (GRIESS; R., GRU.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (GRIESS). — Bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Säuren entsteht Chinazolon-(4) (GRIESS; R., GRU.). — $\text{BaC}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. Verliert das Kristallwasser bei ca. 205°.

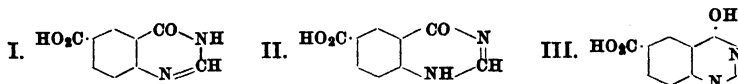
Amid $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2 = \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)$. B. Bei mehrstündigem Erhitzen des Nitrils (S. 228) mit konz. Ammoniak im Rohr (GRIESS, B. 18, 2417). Beim Kochen des salzsauren Methylamidins (S. 228) mit Soda-Lösung (G.). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. Reagiert stark sauer.

Nitril, 2-Cyan-chinazolon-(4) $C_8H_5ON_3 = N_3C_8H_5O(CN)$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine konz. Lösung von Anthranilsäure in kaltem Wasser (GRIESS, *B.* 11, 1986). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und in heißem Wasser; färbt Lackmus rot (GR., *B.* 11, 1987). — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser Chinazolon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 227), mit konz. Ammoniak im Rohr das Amid (S. 227) (GR., *B.* 18, 2417, 2418). Beim Behandeln mit Ammoniumsulfid-Lösung entsteht das Thioamid (s. u.), mit Methylamin in Wasser das Methylamidin (s. u.) (GR., *B.* 18, 2418, 2420).

Methylamidin $C_{10}H_{10}ON_4 = N_3C_8H_5O[C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_3]$ bzw. $N_3C_8H_5O[C(NH_2):N \cdot CH_3]$. *B.* Bei längerem Behandeln des Nitrils (s. o.) mit 33%iger Methylamin-Lösung (GRIESS, *B.* 18, 2420). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Soda-Lösung Chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-amid (S. 227). — $C_{10}H_{10}ON_4 + HCl$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

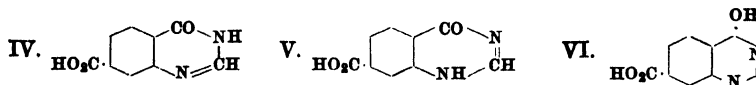
Thioamid $C_8H_5ON_3S = N_3C_8H_5O(CS \cdot NH_2)$. *B.* Aus dem Nitril (s. o.) bei längerem Behandeln mit Ammoniumsulfid-Lösung (GRIESS, *B.* 18, 2418). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Liefert bei längerem Kochen mit verd. Ammoniak Chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-amid (S. 227).

5. **4-Oxo-3.4 (bzw. 1.4)-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(6), Chinazolon-(4)-carbonsäure-(6)** bzw. **4-Oxy-chinazolin-carbonsäure-(6)** $C_8H_5O_3N_3$, Formel I bzw. II bzw. III. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der 4-Amino-isophthalsäure



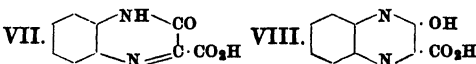
(Bd. XIV, S. 555) beim Erhitzen mit überschüssigem Formamid auf 150° (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* 29, 85). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln und in Säuren, leicht löslich in Alkalilauge.

6. **4-Oxo-3.4 (bzw. 1.4)-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(7), Chinazolon-(4)-carbonsäure-(7)** bzw. **4-Oxy-chinazolin-carbonsäure-(7)** $C_8H_5O_3N_3$, Formel IV bzw. V bzw. VI. *B.* Aus Aminoterephthalsäure (Bd. XIV, S. 558) und Formamid

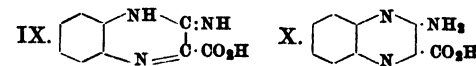


(BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* 29, 87). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung.

7. **3-Oxo-3.4-dihydro-chinoxalin-carbonsäure-(2), Chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)** bzw. **3-Oxy-chinoxalin-carbonsäure-(2)** $C_9H_5O_3N_2$, Formel VII bzw. VIII. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Mesoxalsäure in Wasser (KÜHLING, *B.* 24, 2368). Aus Chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)-ureid (s. u.) bei längerem Kochen mit Natronlauge (HINSBERG, *A.* 292, 248). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 265° unter Bildung von Chinoxalon (H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (H.). — $Ba(C_9H_5O_3N_2)_2$ (bei 125°). Nadeln (K.). — Hydrochlorid. Rot. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (H.).



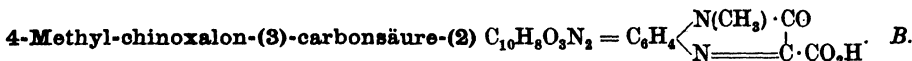
3-Imino-3.4-dihydro-chinoxalin-carbonsäure-(2) bzw. **3-Amino-chinoxalin-carbonsäure-(2)** $C_9H_5O_3N_2$, Formel IX bzw. X. *B.* Beim Kochen von Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-monoamid (S. 172) mit überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (PHILIPS, *B.* 28, 1657). — Hellgelbe Nadeln. F: 210° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in warmen Säuren und in Alkalilauge.



Chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)-ureid $C_{10}H_5O_3N_4 =$

$C_8H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus o-Phenylendiamin und Alloxan in wäbr. Lösung (HINSBERG, *A.* 292, 247). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt

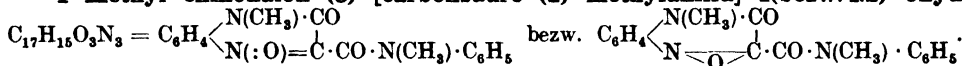
bei 250° unter Dunkelfärbung. Schwer löslich in Alkohol, kaum in Wasser, leicht in Natronlauge. — Bei längerem Kochen mit Natronlauge entsteht Chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2) (S. 228). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.



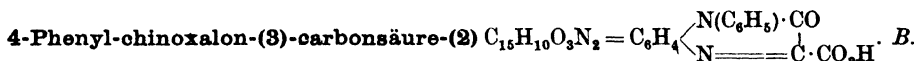
Beim Kochen von Alloxan-[2-methylamino-anil]-(5) (Bd. XXIV, S. 505) mit Soda-Lösung bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung (KÜHLING, KASELITZ, B. 39, 1325). Beim Kochen von 4-Methyl-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)-methylanilid (s. u.) mit Alkalilauge (Kü., KA., B. 39, 1326). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt N-Methyl-chinoxalon. — Löslich in Schwefelsäure mit rotgelber, in Salzsäure und Salpetersäure mit gelber Farbe. — $Ba(C_{10}H_7O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Methylanilid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow N(CH_3) \cdot CO \\ \searrow N = \dot{C} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 \end{matrix}$ B. Beim Kochen von N-Methyl-o-phenylendiamin mit Methylalloxan oder Dimethylalloxan in Alkohol (KÜHLING, KASELITZ, B. 39, 1326). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Alkalilauge 4-Methyl-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2).

4-Methyl-chinoxalon-(3)-[carbonsäure-(2)-methylanilid]-1(bzw. 1.2)-oxyd

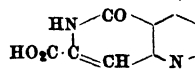


Zur Konstitution vgl. USHERWOOD, WHITELEY, Soc. 123 [1923], 1069, 1074. — B. Aus Malonsäure-bis-methylanilid (Bd. XII, S. 294) und Nitrosylchlorid unter nicht sicher ermittelten Bedingungen (WH., Soc. 83, 43; Chem. N. 89, 235). Neben Nitromalonsäure-bis-methylanilid aus Oximinomalonsäure-bis-methylanilid (Bd. XII, S. 530) und rauchender Salpetersäure in mit Nitrosylchlorid gesättigtem Chloroform (WH., Chem. N. 89, 236). — Hellgelbe Nadeln. F: 192° (WH.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Aluminiumamalgam 4-Methyl-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin-carbonsäure-(2)-methylanilid (S. 225) (WH., Chem. N. 89, 236). Beim Behandeln mit Natriumäthylat- oder Kaliumäthylat-Lösung entsteht 1-Methyl-3-oxo-chinoxalon-(2)-3.4-oxyd (Bd. XXIV, S. 381) (U., WH., Soc. 123 [1923], 1082; WH., Chem. N. 89, 236).



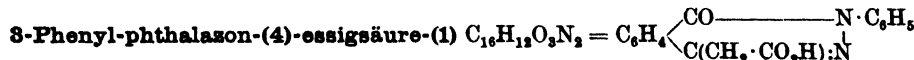
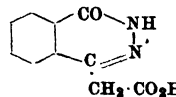
Beim Kochen von Alloxan-[2-anilino-anil]-(5) (Bd. XXIV, S. 505) mit überschüssiger Soda-Lösung bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung (KÜHLING, KASELITZ, B. 39, 1320). — Blättchen (aus Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber, in Salzsäure und Salpetersäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt N-Phenyl-chinoxalon. — $Ba(C_{15}H_9O_3N_2)_2 + 6H_2O$. Gelbliche Nadeln.

8. **5-Oxo-5.6-dihydro-1.6-naphthyridin-carbonsäure-(7)** $C_9H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Oxy-1.6-naphthyridin-carbonsäure-(7), S. 191.



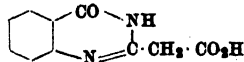
2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3N_2$.

1. **[4-Oxo-3.4-dihydro-phthalazyl-(1)]-essigsäure, Phthalazon-(4)-essigsäure-(1)** $C_{10}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.



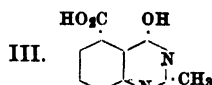
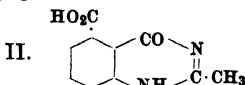
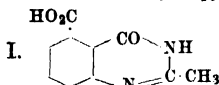
B. Beim Erwärmen von Benzoylessigsäure-o-carbonsäure mit Phenylhydrazin und Essigsäure in Alkohol, neben 3-Phenyl-1-methyl-phthalazon-(4) (ROSER, B. 18, 803). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 160° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge. — $Ca(C_{16}H_{11}O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. **[4-Oxo-3,4-dihydro-chinazolyl-(2)]-essigsäure, Chinazolon-(4)-essigsäure-(2)** $C_{10}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.



3. **[2-Carboxy-phenyl]-chinazolon-(4)-essigsäure-(2)** $C_{17}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von NIEMENTOWSKI. — B. Bei der Kondensation äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und Malonsäurediäthylester (NIEMENTOWSKI, *C.* 1902 II, 122). — Mikroskopische Platten. F: 302° (Zers.). Unlöslich oder sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen in alk. Lösung Carboxyacetyl-anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 359).

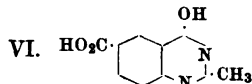
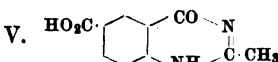
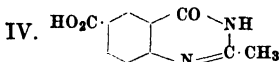
3. **4-Oxo-2-methyl-3,4 (bezw. 1,4)-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(5), 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(5)** bzw. **4-Oxy-2-methyl-chinazolin-carbonsäure-(5)** $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel I bzw. II bzw. III. B. Beim Erhitzen von



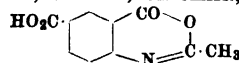
3-Acetamino-phthalsäure-dimethylester mit überschüssigem Ammoniak auf 150° (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* 31, 489). Beim Kochen von [3-Acetamino-phthalsäure]-imid mit 5%iger Kalilauge im Überschuß und nachfolgenden Ansäuern (B., J.; vgl. dazu MOORE, MARRACK, PROUD, *Soc.* 119 [1921], 1788). — Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus Wasser). F: 342° (korr.; Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Alkalilauge.

Methylester $C_{11}H_{10}O_3N_2 = N_2C_8H_4O(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)$. B. Aus dem Alkalisalz der vorhergehenden Säure beim Behandeln mit Dimethylsulfat (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* 31, 490). — Nadeln (aus Alkohol). F: 273–274° (korr.).

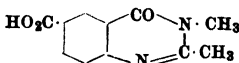
4. **4-Oxo-2-methyl-3,4 (bezw. 1,4)-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(6), 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6)** bzw. **4-Oxy-2-methyl-chinazolin-carbonsäure-(6)** $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel IV bzw. V bzw. VI. B. Bei längerem Erhitzen



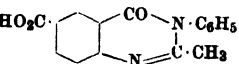
des Ammoniumsalzes der 4-Acetamino-isophthalsäure auf 220° (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* 29, 85). Aus der Acetylanthranil-carbonsäure der Formel VII (Syst. No. 4330) beim Erhitzen mit überschüssigem VII. Ammoniak (B., W., S.). — Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei ca. 310° und zersetzt sich bei ca. 340°. Schwer löslich in siedendem Wasser.



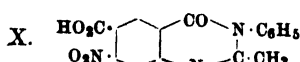
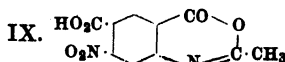
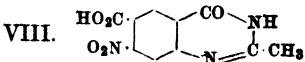
2,3-Dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus der Acetylanthranil-carbonsäure der Formel VII (Syst. No. 4330) beim Erhitzen mit Methylamin (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* 29, 85). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalilauge, unlöslich in Säuren.



3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{16}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus der Acetylanthranil-carbonsäure der Formel VII (Syst. No. 4330) beim Erhitzen mit Anilin (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* 29, 86). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

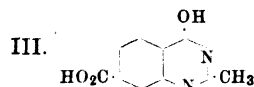
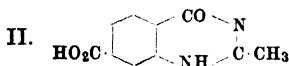
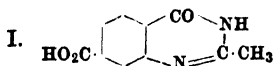


7-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{10}H_7O_5N_3$, Formel VIII, bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen der Nitroacetylanthranil-carbonsäure der Formel IX (Syst. No. 4330) mit überschüssigem verdünntem Ammoniak (BOGERT, KROFF, *Am. Soc.* 31, 1075). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°.



3-Phenyl-7-nitro-2-methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{16}H_{11}O_5N_3$, Formel X. B. Aus der Nitroacetylanthranil-carbonsäure der Formel IX (Syst. No. 4330) und Anilin analog der vorhergehenden Verbindung (BOGERT, KROFF, *Am. Soc.* 31, 1075). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 315° (unkorr.).

5. **4 - Oxo - 2 - methyl - 3.4 (bezw. 1.4) - dihydro - chinazolin - carbon - säure - (7), 2 - Methyl - chinazolon - (4) - carbonsäure - (7)** bezw. **4 - Oxy - 2 - methyl - chinazolin - carbonsäure - (7)** $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel I bezw. II bezw. III.

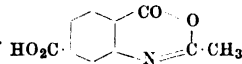


B. Aus der Acetylanthranil-carbonsäure der Formel IV (Syst.

No. 4330) beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak und

wenig verd. Kalilauge (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**,

87). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung.



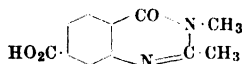
2.3-Dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(7) $C_{11}H_{10}O_3N_2$,

s. nebenstehende Formel. B. Aus der Acetylanthranil-carbonsäure

der Formel IV (Syst. No. 4330) und Methylamin (BOGERT, WIGGIN,

SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**, 87). — Prismen (aus Wasser). F: 298° (Zers.). Löslich in Alkohol

und siedendem Wasser.



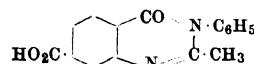
3 - Phenyl - 2 - methyl - chinazolon - (4) - carbonsäure - (7)

$C_{16}H_{13}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus der Acetylanthranil-

carbonsäure der Formel IV (Syst. No. 4330) und Anilin (BOGERT,

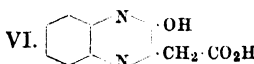
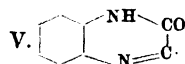
WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**, 87). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb

300° , ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.



6. **[3-Oxo-3.4-dihydro-chin-oxalyl-(2)]-essigsäure, Chin-oxalon-(3)-essigsäure-(2)** bezw.

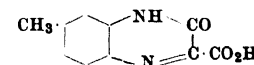
[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-essigsäure $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel V bezw. VI.



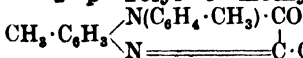
Äthylester $C_{13}H_{11}O_3N_2 = N_2C_6H_4O(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Beim Erhitzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 248). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210° . Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung in verd. Kalilauge ist farblos. — Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht 2-Methyl-chinoxalon-(3).

7. **3-Oxo-6-methyl-3.4-dihydro-chinoxalin-carbon-säure-(2), 6-Methyl-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)**

$C_{10}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.



4 - p - Toly1 - 6 - methyl - chinoxalon - (3) - carbonsäure - (2) $C_{17}H_{14}O_3N_2 =$

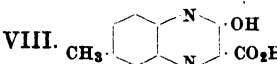
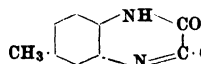


B. Beim Kochen von Alloxan-[2-p-toluidino-4-methyl-anil]-(5) (Bd. XXIV, S. 506) mit Soda-Lösung (KÜHLING, KASELITZ, *B.* **39**, 1323). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 193° . Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin; löslich in konz. Mineralsäuren. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 4-p-Tolyl-6-methyl-chinoxalon-(3) (Bd. XXIV, S. 166). — $Ba(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln.

8. **3-Oxo-7-methyl-3.4-di-hydro - chinoxalin - carbon - säure - (2), 7 - Methyl - chin-oxalon - (3) - carbonsäure - (2)** bezw.

3-Oxy-7-methyl-chinoxalin-carbon-säure-(2) $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel VII bezw. VIII. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *A.* **248**, 76. —

B. Beim Erwärmen von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit Mesoxalsäure in Wasser (KÜHLING, *B.* **24**, 2369). Aus 7-Methyl-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)-ureid (s. u.) beim Kochen mit Kalilauge (HINSBERG, *B.* **18**, 1231; *A.* **237**, 356). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (H.). — Liefert beim Erhitzen auf 214° 6-Methyl-chinoxalon-(2) (Bd. XXIV, S. 166) (H.). Liefert mit Säuren und Basen Salze (H.). Die Salze mit starken Mineralsäuren sind rot, schwer löslich und werden durch Wasser hydrolytisch gespalten (H.). — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung (H.).



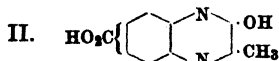
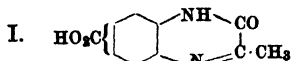
Ureid $C_{11}H_{10}O_3N_4 = N_2C_6H_4O(CH_3)(CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$. B. Aus 3.4-Diamino-toluol und Alloxan in Wasser (HINSBERG, *B.* **18**, 1230; *A.* **237**, 355). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 258° (Dunkelfärbung). Schwer löslich in Alkohol und Wasser; löslich in Alkalilauge und

Ammoniak. Die Lösung in Ammoniak zeigt grüne Fluorescenz. Liefert mit Mineralsäure schwer lösliche, tiefrote Salze. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 7-Methyl-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2) (S. 231).

4-p-Tolyl-7-methyl-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{14}O_3N_2 =$

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{array}{c} \diagup N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \\ \diagdown \end{array} \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von Alloxan-[6-p-toluidino-3-methyl-anil]-(5) (Bd. XXIV, S. 506) mit Soda-Lösung (KÜHLING, KASELITZ, B. 39, 1321). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber, in Salzsäure und in Salpetersäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-p-Tolyl-6-methyl-chinoxalon-(2) (Bd. XXIV, S. 166). — $Ba(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 9H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — $Zn(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

9. 3-Oxo-2-methyl-3,4-dihydro-chinoxalin-carbonsäure-(6 oder 7), 2-Methyl-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(6 oder 7) bzw. 3-Oxy-2-methyl-chinoxalin-carbonsäure-(6 oder 7) $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel I bzw. II. B. Aus 3,4-Di-



amino-benzoesäure und Brenztraubensäure in Wasser (ZEHR, B. 23, 3629). — Gelbstichige Nadeln. Schwärzt sich, ohne zu schmelzen, bei 330°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. — $Ba(C_{10}H_7O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_3N_2$.

1. 6-Oxo-3-phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(5), 3-Phenyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$

$H_2C \cdot C(C_6H_5) : N$. B. Der Äthylester entsteht aus β -Benzoyl-isobernsteinsäure-äthylester (Bd. X, S. 865) und Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung; man verseift mit kalter verdünnter Kalilauge (CURTIUS, J. pr. [2] 50, 526). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 116–117°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — Spaltet einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts Kohlendioxyd ab.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = N_2C_{10}H_9O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. s. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (CURTIUS, J. pr. [2] 50, 527). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Hydrazin ab.

Hydrazid $C_{11}H_{12}O_3N_4 = N_2C_{10}H_9O(CO \cdot NH \cdot NH_2)$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol β -Benzoyl-isobernsteinsäure-äthylester mit 2–3 Mol Hydrazinhydrat in wenig Alkohol im Rohr auf 145° (CURTIUS, J. pr. [2] 50, 528). Aus 3-Phenyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat (C.). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 190°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

2. 2-[3-Oxo-3,4,5,6-tetrahydro-pyrazinyl-(2)]-benzoesäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $HN \begin{array}{c} \diagup CO \cdot C(C_6H_5) \cdot CO_2H \\ \diagdown CH_2 \end{array} \cdot N$. B. Bei längerem Kochen von äquimolekularen Mengen Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) und Äthylendiamin in Alkohol (MANUELLI, MASELLI, G. 35 II, 574). — Farblose Masse. F: 176° (Zers.). Löslich in verd. Alkohol und Wasser, fast unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — $Ag_2C_{11}H_9O_3N_2$. Amorpher Niederschlag.

3. 5(bzw. 3)-Oxo-4-benzyl-pyrazolin-carbonsäure-(3 bzw. 5), 4-Benzyl-pyrazolon-(5 bzw. 3)-carbonsäure-(3 bzw. 5) $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup C \cdot CO_2H \\ \diagdown \end{array} \cdot N$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \diagup C \cdot CO_2H \\ \diagdown \end{array} \cdot N$ bzw. desmotrope Oxy-
 Formen.

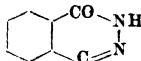
1-Phenyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{18}O_3N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \end{array} \cdot N$ bzw. desmotrope Formen. B. Neben Benzylloxal-

essigsäure-diäthylester-phenylhydrazon beim Erwärmen von Benzyl-oxalessigsäure-diäthylester (Bd. X, S. 864) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WISLICHENUS, MÜNZESHEIMER, B. 31, 556). — Nadeln (aus Älkohol). F: 194°.

4. **5 (bezw. 3) - Oxo - 3 (bezw. 5) - benzyl - pyrazolin - carbonsäure - (4), 3 (bezw. 5) - Benzyl - pyrazolon - (5 bezw. 3) - carbonsäure - (4)** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot HC \xrightarrow{OC \cdot NH \cdot \overset{||}{N}} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $HO_2C \cdot C \xrightarrow{OC \cdot NH \cdot \overset{||}{N}} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

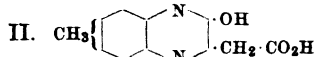
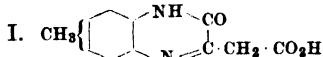
1 - Phenyl - 3 - benzyl - pyrazolon - (5) - carbonsäure - (4) - äthylester $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \xrightarrow{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N}} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. B. Neben β -Phenacetyl-phenylhydrazin aus β -Phenacetoxyl-phenyl-äthylidenmalonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 523) und Phenylhydrazin in Eisessig-Alkohol (SCHOTT, B. 29, 1991). Aus Phenacetylmalonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 866) und Phenylhydrazin in Äther, neben β -Phenacetyl-phenylhydrazin und Malonsäurediäthylester (SCH., B. 29, 1989). — Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: 124—127°. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tiefviolett.

1 - Phenyl - 3 - benzyl - pyrazolon - (5) - carbonsäure - (4) - nitril, 1 - Phenyl - 3 - benzyl - 4 - cyan - pyrazolon - (5) $C_{17}H_{13}ON_3 = NC \cdot HC \xrightarrow{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N}} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von Phenacetylcyanessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin in Eisessig (SMITH, THORPE, Soc. 91, 1903). — Tafeln (aus Alkohol). F: 173°.

5. **β - [4 - Oxo - 3,4 - dihydro - phthalazyl - (1)] - propionsäure, Phthalazon - (4) - [β - propionsäure] - (1)** $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. neben- 

3 - Phenyl - phthalazon - (4) - [β - propionsäure] - (1) $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \xrightarrow{N \cdot C_6H_5} N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen der Anhydroverbindung der β - [2 - Carboxy - benzoyl] - propionsäure (Bd. X, S. 867) mit Phenylhydrazin in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (ROSER, B. 18, 804). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{17}H_{13}O_3N_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ca(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser.

6. **[3 - Oxo - 6 (oder 7) - methyl - 3,4 - dihydro - chinoxalyl - (2)] - essigsäure, 6 (oder 7) - Methyl - chinoxalon - (3) - essigsäure - (2)** bezw. **[3 - Oxy - 6 (oder 7) - methyl - chinoxalyl - (2)] - essigsäure** $C_{11}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II.



Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = N_2C_9H_7O(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus asymm. o-Toluyldiamin und Oxalessigester in Essigsäure¹⁾ (AUTENRIETH, HINSBERG, B. 25, 605). — Gelb. F: 172° bis 173°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, kaum löslich in Wasser. — Gibt bei längerem Kochen mit Natronlauge ein bei 217—218° schmelzendes Dimethyl-chinoxalon-(3) (vgl. Bd. XXIV, S. 172).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_3N_2$.

1. **2 - Oxo - 4 - methyl - 6 - phenyl - 1,2,3,6 - tetrahydro - pyrimidin - carbonsäure - (5)** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = HO_2C \cdot C \xrightarrow{C(CH_3) \cdot NH} CH(C_6H_5) \cdot NH > CO$.

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \xrightarrow{C(CH_3) \cdot NH} CH(C_6H_5) \cdot NH > CO$. B. Beim Kochen von Acet-essigester mit Benzaldehyd und Harnstoff in Alkohol (BIGINELLI, B. 24, 1318; G. 21 I, 498; 23 I, 361). Beim Kochen von β -Ureido-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 656) mit Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von wenig konzentrierter Salzsäure (B.). Entsteht auch aus Benzaldehyddiureid (Bd. VII, S. 217) beim Kochen mit Acetessigester in Alkohol (B.). Aus

¹⁾ Die folgenden Angaben beziehen sich wahrscheinlich auf ein Gemisch der beiden Isomeren (HINSBERG, B. 25, 606).

Benzalacetessigester (Bd. X, S. 731) beim Kochen mit Harnstoff in salzsäurehaltigem Alkohol (B.). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°. — Gibt beim Behandeln mit 30%igem Natriumamalgam in 40—50%igem Alkohol bei 60—70° unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd 2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 226). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht neben Benzaldehyd, Benzylalkohol und Ammoniak ein (nicht näher untersuchtes) schwer lösliches, gelbes Krystallpulver, das sich bei ca. 194°—196° zersetzt.

2-Oxo-4-methyl-6-[3-nitro-phenyl]-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{14}H_{15}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{CH(C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \end{smallmatrix} \text{NH} \text{CO}$. B. Beim Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd mit Acetessigester und Harnstoff in Alkohol, neben 3-Nitro-benzaldehyddiureid (BIGINELLI, G. 23 I, 368, 370). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin-prismatisch (RIVA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 833). F: 231—232°.

2. 5 (bezw. 3)-Oxo-2 (bezw. 5)-methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-Methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_{12}H_{11}O_3N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Oxy-Formen. B. Beim Kochen von Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure mit 50%igem Hydrazinhydrat in Eisessig (BÜLOW, B. 38, 1915). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 254°. Besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}O_3N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, B. 38, 1906. — B. Beim Erwärmen von Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure mit salzsäurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbad (B., A. 236, 193). Aus dem Phenylhydrazon der Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad (B., A. 236, 193). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228—229° (B., A. 236, 194). Sehr schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, leichter in Eisessig.

1-Aminoformyl-3-methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{13}O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure mit Semicarbazid in Alkohol (BÜLOW, B. 38, 1916). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 181° (Zers.).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_3N_2$.

1. 6-Oxo-5-äthyl-3-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(5), 5-Äthyl-3-phenyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5) $C_{13}H_{14}O_3N_2 = H_3C \cdot C(C_6H_5) : N$
(HO_2C)(C_6H_5) $\text{C} \text{---} CO \text{---} NH$

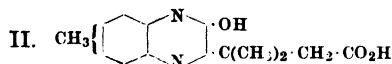
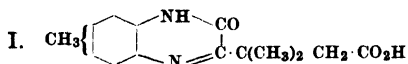
5-Äthyl-1.3-diphenyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5) $C_{19}H_{16}O_3N_2 = H_3C \cdot C(C_6H_5) : N$
(HO_2C)(C_6H_5) $\text{C} \text{---} CO \text{---} N \cdot C_6H_5$. B. Aus Äthyl-phenacyl-malonsäure (Bd. X, S. 870) und Phenylhydrazin in Eisessig (DITTRICH, PAAL, B. 21, 3455; EIJKMAN, C. 1904 I, 1259). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 132° (D., P.), 134° (E.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (D., P.). Verharzt bei längerem Aufbewahren am Licht (D., P.).

2. 5-Oxo-4-äthyl-3-benzyl-4²-pyrazolin-carbonsäure-(4), 4-Äthyl-3-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{14}O_3N_2 = (HO_2C)(C_6H_5)C \text{---} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot N$

1-Phenyl-4-äthyl-3-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-nitril, 1-Phenyl-4-äthyl-3-benzyl-4-cyan-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{17}ON_4 = (NC)(C_6H_5)C \text{---} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

B. Beim Erhitzen von α -Äthyl- γ -phenyl- α -cyan-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 871) mit Phenylhydrazin in Eisessig (SMITH, THORPE, *Soc.* 91, 1907). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

6. β -[3-Oxo-6(oder 7)-methyl-3,4-dihydro-chinoxalyl-(2)]-iso-valeriansäure, 6(oder 7)-Methyl-chinoxalon-(3)-[β -isovaleriansäure]-(2) bzw. β -[3-Oxy-6(oder 7)-methyl-chinoxalyl-(2)]-iso-valeriansäure $C_{14}H_{16}O_3N_2$, Formel I bzw. II. B. Beim Kochen von α -Keto- β , β -dimethyl-glutarsäure (Bd. III, S. 811) mit asymm. o-Toluyldiamin in Wasser (PERKIN, THORPE, *Soc.* 79, 758). — Krystalle (aus Wasser).



7. 2-Oxo-4-methyl-6-[4-isopropyl-phenyl]-1,2,3,6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{15}H_{18}O_3N_2 = HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{NH} \end{array} \text{---} \text{NH} > \text{CO}$.

Äthylester $C_{17}H_{22}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{NH} \end{array} \text{---} \text{NH} > \text{CO}$. B. Bei 1-stündigem Kochen von Acetessigsäureäthylester mit Harnstoff und Cuminol in Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 I, 373). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (CASELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 834). F: 164—165°.

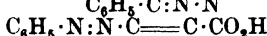
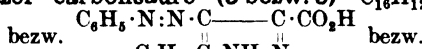
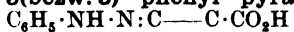
g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3N_2$.

1. 4-Oxo-5-phenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_3N_2 =$



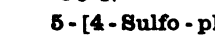
4-Phenylhydrazono-5-phenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(3) bzw. 4-Benzolazo-5(bzw. 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5) $C_{16}H_{12}O_3N_4 =$



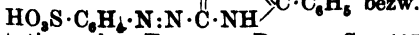
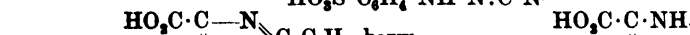
$C_6H_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \text{---} \text{NH}$ B. Neben geringen Mengen des Äthylesters aus α , γ -Dioxo- β -phenylhydrazono- γ -phenyl-buttersäure-äthylester (Bd. XV, S. 381) durch Einw. von Hydrazinhydrat in heißer essigsaurer Lösung (BÜLOW, *B.* 37, 2207). — Rotbraune Krystalle. F: 247—248° (Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln in der Siedehitze mit Ausnahme von Äther und Ligroin; löslich in verd. Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung mit orangegelber Farbe.

Äthylester $C_{18}H_{16}O_3N_4 = N_2C_3(C_6H_5)(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $N_2C_3H(C_6H_5)(\text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153° (BÜLOW, *B.* 37, 2208). Unlöslich in verd. Soda-Lösung.

2. 5-Oxo-2-phenyl-imidazolenin-carbonsäure-(4) $C_{10}H_8O_3N_2 =$



5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2-phenyl-imidazolenin-carbonsäure-(4) oder [Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4-azo 5(bzw. 4))-[2-phenyl-imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5)] $C_{16}H_{11}O_6N_4S =$



$HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. s. FARGHER, PYMAN, *Soc.* 115 [1919], 225. — B. Aus 2-Phenyl-imidazol-dicarbon-säure-(4,5) durch Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure (BURLAN, *B.* 37, 703). — Braunrote Nadeln. Zersetzt sich allmählich oberhalb 200°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_8N_2$.

1. **6-Oxo-2-phenyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)** bzw. **6-Oxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_8O_8N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) \quad N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw.

weitere desmotrope Formen. *B.* Aus N-[Äthoxalyl-acetyl]-benzamidin beim Verseifen mit Alkalilauge (PINNER, *B.* 22, 1629, 2616; *P.*, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 255). Beim Verseifen des [α-Imino-benzyl]-amids (s. u.) mit Natronlauge (*P.*, *B.* 22, 2616; Die Imidoäther, S. 257). — Krystallkörner. *F.*: 247° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Gibt beim Erhitzen auf ca. 250° 2-Phenyl-pyrimidon-(4) (*P.*, *B.* 22, 2617; Die Imidoäther, S. 259). — Salze: *P.*, *B.* 22, 1630; Die Imidoäther, S. 258). — $CaC_{11}H_7O_7N_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $BaC_{11}H_7O_7N_2$. Blättchen. Liefert beim Behandeln mit verd. Essigsäure das nachfolgende Salz. — $Ba(C_{11}H_7O_7N_2)_2$. Prismen (aus Wasser). — $Zn(C_{11}H_7O_7N_2)_2$. Prismen. Sehr schwer löslich in verd. Essigsäure.

Amid $C_{11}H_8O_8N_2 = N_2C_4H_4O(C_6H_5)(CO \cdot NH_2)$. *B.* Aus N-[Äthoxalyl-acetyl]-benzamidin beim Aufbewahren in Ammoniak (PINNER, *B.* 22, 1630; Die Imidoäther, S. 259). — Prismen. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkalilaugen.

[α-Imino-benzyl]-amid $C_{13}H_{14}O_8N_4 = N_2C_4H_4O(C_6H_5)[CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5]$. *B.* Neben N-[Äthoxalyl-acetyl]-benzamidin bei mehrtägigem Aufbewahren von salzsaurem Benzamidin mit Oxaleessigester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 2615; Die Imidoäther, S. 256). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 263° (Zers.). Unlöslich in Aceton.

2-[3-Nitro-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_7O_8N_3 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) \quad N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Aufbewahren von Oxaleessigester mit einer alkal. Lösung von 3-Nitro-benzamidin und Zersetzen des entstandenen, nicht näher untersuchten Reaktionsprodukts mit Natronlauge (PINNER, *B.* 28, 485). — *F.*: 260°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge.

2-[4-Nitro-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-[4-nitro-phenyl]-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_7O_8N_3 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) \quad N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus N-[Äthoxalyl-acetyl]-4-nitro-benzamidin, 2-[4-Nitro-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-[4-nitro-α-imino-benzylamid] oder einem Gemisch der beiden Verbindungen, die bei der Einw. von 1 Mol Natronlauge auf ein Gemisch aus äquimolekularen Mengen von salzsaurem 4-Nitro-benzamidin und Oxaleessigester entstehen, bei 24-stündigem Aufbewahren mit Natronlauge (RAPPEPORT, *B.* 34, 1988). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 261–262° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, kaum löslich in Wasser; unlöslich in verd. Mineralsäuren. — $BaC_{11}H_6O_8N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Gibt beim Behandeln mit verd. Essigsäure das nachfolgende Salz. — $Ba(C_{11}H_6O_8N_3)_2$. Krystalle (aus Wasser).

[4-Nitro-α-imino-benzyl]-amid $C_{13}H_{12}O_8N_6 = N_2C_4H_4O(C_6H_4 \cdot NO_2)[CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2]$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von 1 Mol Natronlauge auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen von salzsaurem 4-Nitro-benzamidin und Oxaleessigester (RAPPEPORT, *B.* 34, 1987). — Dunkles Öl, das nur sehr schwer erstarrt. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge oder Salzsäure 2-[4-Nitro-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) und 4-Nitro-benzamidin.

2. **4-Oxo-2-phenyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5), 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) bzw. 4-Oxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5)** $C_{11}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. $HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$

bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester entsteht aus der Natriumverbindung des α,γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters und salzsaurem Benzamidin beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Soda-Lösung (RUHEMANN, *B.* 30, 822; *R.*, HEMMY, *B.* 30, 1488) oder aus α,γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester und Benzamidoxim beim Erhitzen auf 120° (WOLF, *B.* 30, 1564); die freie Säure entsteht beim Erwärmen des Esters mit alkoh. Kalilauge (*R.*; vgl. *W.*). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 265° (*R.*; *R.*, *H.*; *W.*). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in konz. Salzsäure (*R.*; *R.*, *H.*). — Liefert beim Erhitzen auf 265° oder bei der Destillation im Vakuum 2-Phenyl-pyrimidon-(4) (*R.*, *H.*). — $Ag_2C_{11}H_7O_7N_2$ (*R.*).

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N_2 = N_2C_4H_2O(C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (RUHEMANN, B. 30, 822), 213° (unkorr.) (WOLF, B. 30, 1564). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und kalter Kalilauge, leicht in konz. Salzsäure (R.; R., HEMMY, B. 30, 1488). — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° 4-Äthoxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (R.; R., H.). — $AgC_{13}H_{13}O_2N_2$. Blättchen (R.; R., H.). — $2C_{13}H_{13}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen, die durch Wasser zersetzt werden (R., H.).

3. 5-Oxo-4-benzal- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(3), 4-Benzal-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_3N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$. B. Aus äquimolekularen Mengen Pyrazolon-(5 bzw. 3)-carbonsäure-(3 bzw. 5) und Benzaldehyd bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 49). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 243°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak mit gelber Farbe.

Methylester $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$. B. Aus äquimolekularen Mengen Pyrazolon-(5 bzw. 3)-carbonsäure-(3 bzw. 5)-methylester und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 120—130° oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 51). — Gelbbraunes Pulver, das bei 250° noch unverändert bleibt. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_3N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 54). — Rotgelbe Krystallkörner. Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Benzalhydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \text{---} C \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$. B. Aus dem Hydrazid oder Benzalhydrazid der Pyrazolon-(5 bzw. 3)-carbonsäure-(3 bzw. 5) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 120—130° oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 57). — Gelblichrotes Pulver, das bei 250° noch unverändert bleibt. Sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3N_2$.

1. 6-Oxo-2-benzyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-Benzyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-benzyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = HC \begin{array}{c} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \text{---} NH \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw.

$HC \begin{array}{c} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) = N \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen von salzsaurem Phenylessigsäure-amidin und Oxalessigester in Natronlauge (PINNER, B. 22, 1627; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 277). — Prismen (aus Alkohol). F: 230°. Fast unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkalilaugen und leicht löslich in starken Säuren.

2. 6-Oxo-2-p-tolyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-p-Tolyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-p-tolyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HC \begin{array}{c} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \text{---} NH \end{array} > C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw.

$HC \begin{array}{c} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) = N \end{array} > C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Neben N-[Äthoxalyl-acetyl]-p-tolamidin bei mehrtägigem Aufbewahren äquimolekularer Mengen von salzsaurem p-Tolamidin und Oxalessigester in verd. Natronlauge (PINNER, B. 25, 1422; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 274). Aus N-[Äthoxalylacetyl]-p-tolamidin beim Behandeln mit Natronlauge (P.). — Krystallkörner (aus Eisessig). F: 252° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, Aceton und Alkohol, löslich in heißem Eisessig; leicht löslich in Alkalilaugen und Pyridin.

3. [6-Oxo-4-phenyl-dihydropyrimidyl-(2)]-essigsäure, 4-Phenyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(2) bzw. [6-Oxy-4-phenyl-pyrimidyl-(2)]-essigsäure

$C_{12}H_{10}O_3N_2 = HC \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \cdot N \\ \diagdown CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \cdot N \\ \diagdown C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen.

Amid $C_{12}H_{11}O_2N_2 = N_2C_4H_2O(C_6H_5)(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)$. B. Bei mehrtägigem Aufbewahren äquimolekularer Mengen von salzsaurem Malonsäure-amid-amidin, Benzoylessigester und Natronlauge (PINNER, B. 28, 480). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 243°.

4. [6-Oxo-2-phenyl-dihydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 2-Phenyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) bzw. [6-Oxy-2-phenyl-pyrimidyl-(4)]-essigsäure $C_{12}H_{10}O_3N_2 = HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N \\ \diagdown CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N \\ \diagdown C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Der Äthylester entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren äquimolekularer Mengen von salzsaurem Benzamidin, Acetondicarbonsäurediäthylester und Kaliumcarbonat in wäßr. Alkohol; die freie Säure entsteht durch Behandeln des Esters mit kalter Natronlauge (PINNER, B. 28, 480). — Blättchen (aus verd. Alkohol). — Liefert beim Erhitzen 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6) (F: 216°). — $AgC_{12}H_9O_3N_2 + H_2O$. Nadeln. F: 268° (Zers.).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = N_2C_4H_2O(C_6H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (PINNER, B. 28, 480). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und Mineralsäuren.

5. 4-Methyl-5 (bzw. 3) - benzoyl - pyrazol - carbonsäure - (3 bzw. 5) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot \ddot{C} \cdot NH \cdot \ddot{N} \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} CH_3 \cdot C \text{=} C \cdot CO_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot \ddot{C} \cdot N \cdot \ddot{N}H \end{smallmatrix}$. B. Der Äthylester entsteht aus Diazobenzoylaceton (Syst. No. 4549) oder aus Diazoacetophenon und Acetessigester beim Aufbewahren in kalter wäßrig-alkoholischer Natronlauge; die Säure entsteht beim Kochen des Esters mit Natronlauge (WOLFF, A. 325, 187). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit warmer alkalischer Permanganat-Lösung 5(bzw. 3)-Benzoyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3.4 bzw. 4.5).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = N_2C_3H(CH_3)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 119–120° (WOLFF, A. 325, 188). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser; löslich in Soda-Lösung.

6. 5¹ (bzw. 3¹) - Oxo-4-phenyl-5 (bzw. 3) - dithyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5), 4-Phenyl-5 (bzw. 3) - acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = \begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \cdot CO \cdot \ddot{C} \cdot NH \cdot \ddot{N} \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \cdot C \text{=} C \cdot CO_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \cdot CO \cdot \ddot{C} \cdot N \cdot \ddot{N}H \end{smallmatrix}$. B. Der Äthylester entsteht aus Diazoacetylaceton (Syst. No. 4545) und Benzoylessigester bei mehrtägigem Aufbewahren mit alkoh. Natronlauge; die Säure entsteht beim Verseifen des Esters mit Natronlauge (WOLFF, A. 325, 184). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = N_2C_3H(C_6H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Alkohol). F: 113° (WOLFF, A. 325, 184). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol; ziemlich leicht löslich in überschüssiger Soda-Lösung.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_3N_2$.

1. [6-Oxo-2-p-tolyl-dihydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 2-p-Tolyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) bzw. [6-Oxy-2-p-tolyl-pyrimidyl-(4)]-essigsäure $C_{13}H_{12}O_3N_2 = HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N \\ \diagdown CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw.

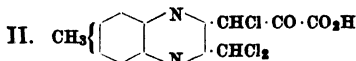
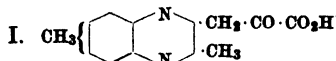
$HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N \\ \diagdown C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Der Äthylester entsteht aus salzsaurem p-Tolamidin und Acetondicarbonsäurediäthylester in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat; die Säure entsteht aus dem Ester bei Behandlung mit Natronlauge (PINNER, B. 28, 481). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. Liefert beim Erhitzen auf 210° 4-Methyl-2-p-tolyl-pyrimidon-(6) (F: 214°).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = N_2C_4H_5O(C_6H_4 \cdot CH_3)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 164° (PINNER, B. 28, 481). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

2. **[6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-dihydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(5)** bzw. **[6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure** $C_{13}H_{14}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Der Äthylester entsteht neben wenig N-[α -Imino-benzyl]-succinimid beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen von salzsaurem Benzamidin, Acetylbernsteinsäurediäthylester und Kaliumcarbonat oder neben 4-Methyl-2-phenyl-5-acetonpyrimidon-(6) bei mehrtägigem Aufbewahren von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit 2 Mol salzsaurem Benzamidin in 2 Mol verd. Natronlauge; die Säure entsteht beim Verseifen des Esters mit Natronlauge (PINNER, B. 22, 2618, 2621; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 268, 271). — Nadeln (aus Alkohol). F: 259° (Zers.). Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und konz. Salzsäure.

Äthylester $C_{15}H_{18}O_3N_2 = N_2C_4HO(CH_3)(C_6H_5)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 178° (PINNER, B. 22, 2619, 2621; P., Die Imidoäther, S. 268, 271). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton; leicht löslich in Natronlauge.

3. **α -Oxo- β -[3.6 (oder 3.7) - dimethyl - chinoxalyl - (2)] - propionsäure, [3.6 (oder 3.7) - Dimethyl - chinoxalyl - (2)] - brenztraubensäure** $C_{13}H_{14}O_3N_2$, Formel I.



β -Chlor- α -oxo- β -[6(oder 7)-methyl-3-dichlormethyl-chinoxalyl-(2)]-propionsäure $C_{13}H_9O_3N_2Cl_2$, Formel II. B. Aus β , β , β -Trichlor- α , γ , δ -trioxo-n-capronsäure durch Einw. von salzsaurem 3,4-Diamino-toluol (HANTZSCH, B. 21, 2443). — Nadeln (aus Äther). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_3N_2$.

1. **6-Oxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-[4-Isopropyl-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)** bzw. **6-Oxy-2-[4-isopropyl-phenyl]-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Man setzt äquimolekulare Mengen von salzsaurem Cuminsäureamidin und Oxaleessigester in 1 Mol Natronlauge um und behandelt das entstandene ölige Reaktionsprodukt mit überschüssiger Natronlauge (FLATOW, B. 30, 2009). — Schuppen (aus Alkohol). F: 266° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

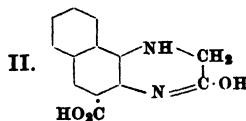
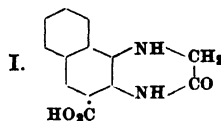
2. **2-Oxo-4-methyl-6-styryl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ CH(CH \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ CH(CH \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Aus äquimolekularen Mengen Zimtaldehyd, Harnstoff und Acetessigester beim Kochen in wenig Alkohol (BIGINELLI, B. 24, 2966; G. 23 I, 385). Beim Kochen von Cinnamaldiharnstoff oder Tricinnamaltetraharnstoff mit Acetessigester in wenig Alkohol (B., B. 24, 2965; G. 23 I, 385). — Nadeln (aus Alkohol). F: 243–244°.

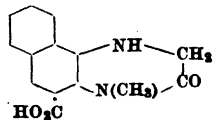
3. **β -[6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-dihydropyrimidyl-(5)]-propionsäure, 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6)-[β -propionsäure]-(5)** bzw. **β -[6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidyl-(5)]-propionsäure** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO-NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Der Äthylester entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen von salzsaurem Benzamidin, α -Acetyl-glutarsäurediäthylester und Natronlauge; die freie Säure entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren des

2. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_3N_2$.

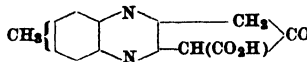
1. **2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(8)** bzw. **2-Oxy-3.4-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(8)** $C_{13}H_{10}O_3N_2$, Formel I bzw. II. B. Aus 4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 828) beim Behandeln mit Acetaldehyd und Ammoniumchlorid in Soda-Lösung (LANGE, D. R. P. 196563; C. 1908 I, 1590; *Frdl.* 9, 1106). — Gelbliche Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; die wäbr. Lösung gelatiniert beim Erkalten. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. — Gibt mit heißer Ferrichlorid-Lösung eine gelbe Färbung.



1. **Methyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(8)** $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 828) beim Behandeln mit Acetaldehyd und Methylaminhydrochlorid in Soda-Lösung (LANGE, D. R. P. 196563; C. 1908 I, 1590; *Frdl.* 9, 1106). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Alkohol und in heißem Wasser; die wäbr. Lösung gelatiniert beim Erkalten. Löslich in heißen verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalilaugen.

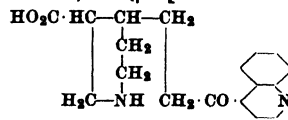


2. **4'-Oxo-6-methyl-{[cyclopenteno-(1')]-1.2':2.3-chinoxalin}-carbon-säure-(3' oder 5')**¹⁾, **6-Methyl-2.3-[carboxy-acetonyle]-chinoxalin** („1.3.4-Tolu-β-ketopentamethylen-azin-carbon-säure“) $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. des-motrope Formen. B. Aus 6-Methyl-chinoxalin-diessigsäure-(2.3)-diäthylester (S. 174) beim Behandeln mit 2 Mol Natrium-äthylat in Alkohol (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bf.* [3] 25, 721). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 220°.



Äthylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = N_2C_{11}H_6O(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus 6-Methyl-chinoxalin-diessigsäure-(2.3)-diäthylester beim Behandeln mit 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bf.* [3] 25, 721). — Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen.

3. **γ-Oxo-α-[3-carboxy-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Carboxy-piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-keton, 4-{β-[Chinolin-carboyl-(4)]-äthyl}-piperidin-carbonsäure-(3)**, $C_{18}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Cinchoteninsulfat ($C_{18}H_{20}O_3N_2 + H_2SO_4$) (S. 193) auf 140—150° (HESSE, B. 11, 1983). Bei anhaltendem Kochen von Cinchotenin mit verd. Essigsäure (v. MILLER, ROHDE, B. 28, 1072). — Dunkelbraune, amorphe Masse. F: 153° (unkorr.) (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (H.). Schwach rechtsdrehend (H.). Leicht löslich in verd. Säuren, in Ammoniak und Alkalilaugen (H.). — Gibt in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid einen gelben, amorphen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gelben, amorphen, in Wasser leicht löslichen Nieder-schlag (H.).



Cinchotenicin-phenylhydrazon $C_{24}H_{22}O_3N_4 = HNC_6H_5(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5N$. B. Man kocht Cinchotenin mit verd. Essigsäure längere Zeit und erwärmt die Cinchotenin enthaltende Reaktionsflüssigkeit mit Phenylhydrazin auf 60—70° (v. MILLER, ROHDE, B. 28, 1072). — Wasserhaltige Spieße oder Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: ca. 286° (Zers.). Löslich in Säuren mit rotgelber, in Alkalien mit gelber Farbe. Wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd gefällt.

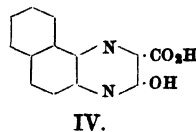
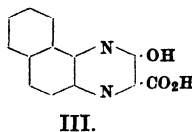
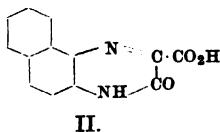
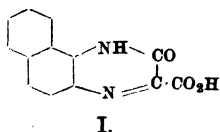
i) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-18} O_3 N_2$.

Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_3N_2$.

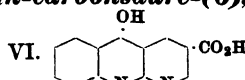
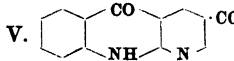
1. **3 (oder 2)-Oxo-3.4 (oder 1.2)-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin-carbon-säure-(2 oder 3), 5.6-Benzo-chinoxalon-(3 oder 2)-carbonsäure-(2 oder 3) bzw. 3 (oder 2)-Oxy-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2 oder 3)** $C_{13}H_{10}O_3N_2$,

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Formel I oder II bezw. III oder IV. B. Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Naphthylendiamin-(1.2) mit Mesoxalsäure (KÜHLING, B. 24, 2369). — Krystalle (aus Wasser). — Bariumsalz. Gelblicher Niederschlag.



2. 4-Oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.8-naphthyridin-carbonsäure-(6), [Pyridino-2':3':2.3-chinolon-(4)]-carbonsäure-(5')¹⁾ („ α -Chinochinolon- β -carbonsäure“) bezw. 4-Oxy-2.3-benzo-1.8-naphthyridin-carbonsäure-(6), 4-Oxy-[pyridino-2':3':2.3-chinolin]-carbonsäure-(5')¹⁾ $C_{13}H_9O_3N_2$, Formel V bezw. VI. B. Aus 6-Chlor-nicotinsäure durch Erwärmen mit Anthranilsäure auf 170—180°, neben dem 2-Carboxy-anilid (s. u.) (REISSERT, B. 28, 123). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 318—319° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Methanol, Chloroform, Äther, Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen α -Chinochinolon (Bd. XXIV, S. 198). Niederschläge mit anorganischen Salz-Lösungen: R. — $Ba(C_{13}H_7O_3N_2)_2 + 4H_2O$. Krystalle.



Methylester $C_{14}H_{10}O_3N_2 = N_2C_{12}H_7O(CO_2 \cdot CH_3)$. B. Aus 6-Chlor-nicotinsäuremethylester beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 170—180° (REISSERT, B. 28, 123). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig, löslich in Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Mineralsäuren.

2-Carboxy-anilid $C_{20}H_{13}O_4N_3 = N_2C_{12}H_7O(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)$. B. s. o. bei α -Chinochinolon- β -carbonsäure. — Gelbliche Masse. F: 336° (REISSERT, B. 28, 125). Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in siedender konzentrierter Salzsäure, löslich in kalter konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure. — Liefert bei längerem Kochen mit starker Natronlauge α -Chinochinolon- β -carbonsäure und Anthranilsäure. — $Ba(C_{20}H_{11}O_4N_3)_2$. Amorph.

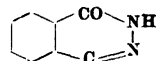
k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_3N_2$.

1. 6-Oxo-2- β -naphthyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2- β -Naphthyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bezw. 6-Oxy-2- β -naphthyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{10}O_3N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot C_{10}H_7$ bezw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot C_{10}H_7$ bezw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Behandeln von β -Naphthamidin-hydrochlorid (Bd. IX, S. 659) mit Oxalessigester und Natronlauge (PINNER, B. 25, 1423). — Prismen. F: 167—168° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Ligroin und Benzol.

2. 4-[4-Oxo-3.4-dihydro-phthalazyl-(1)]-benzoesäure, 1-[4-Carboxy-phenyl]-phthalazon-(4) $C_{16}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.



3-Phenyl-1-[4-carboxy-phenyl]-phthalazon-(4) $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ C(CO_2H) \cdot N \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (LIMPRICHT, A. 309, 110). — Krystalle (aus Alkohol). F: 253°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. 2-[3-Oxo-3.4-dihydro-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure, 2-[2-Carboxy-phenyl]-chinoxalon-(3) bzw. **2-[3-Oxy-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure** $C_{18}H_{10}O_3N_2$, Formel I bzw. II. B.

Aus o-Phenylendiamin und Phthalonsäure beim Kochen in Alkohol oder beim Erhitzen auf 180–200° (MANUELLI, SILVESTRI, *G.* **34** I, 494). Neben anderen Produkten aus 1.2-Benzo-phenazinchinon-(3.4) (Bd. XXIV, S. 434) beim Kochen mit konz. Natronlauge unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers (O. FISCHER, SCHINDLER, *B.* **39**, 2239). — Prismen oder Blättchen (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol und Essigester). F: 232° (M., SI.), 237° (F., SCH.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (F., SCH.). Löslich in Alkalilauge (M., SI.). — Geht beim Schmelzen sowie beim Kochen mit Acetanhydrid, mit Eisessig oder mit Acetylchlorid in das Anhydrid $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N:C=O \\ \diagdown N:C=C_6H_4 \end{matrix} CO$ (Syst. No. 4554) über (M., SI.; F., SCH.). — Löslich

in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (F., SCH.). Über das Verhalten gegen Mineralsäuren vgl. a. M., SI. — $NH_4C_{18}H_9O_3N_2$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (M., SI.; F., SCH.). — $Ba(C_{18}H_9O_3N_2)_2 + 4H_2O$ (exsiccator-trocken). Nadeln (F., SCH.). — $Ba(C_{18}H_9O_3N_2)_2 + 10H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (M., SI.). Verliert im Vakuum bei 100° 9 Mol Wasser; zersetzt sich bei ca. 160°. — Verbindung mit o-Phenylendiamin $C_{18}H_{10}O_3N_2 + C_6H_5N_2$. Gelbe Tafeln. F: 203° (Zers.) (M., SI.).

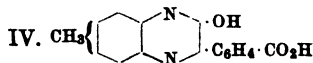
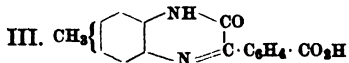
2. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_3N_2$.

1. [6-Oxo-2-β-naphthyl-dihydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 2-β-Naphthyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) bzw. **[6-Oxy-2-β-naphthyl-pyrimidyl-(4)]-essigsäure** $C_{16}H_{12}O_3N_2 = HC \begin{matrix} \diagup C(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot N \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{matrix} C \cdot C_{10}H_7$ bzw.

$HC \begin{matrix} \diagup C(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot N \\ \diagdown C(OH) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} C \cdot C_{10}H_7$ bzw. weitere desmotrope Formen.

Äthylester $C_{18}H_{16}O_3N_2 = N_2C_4H_5O(C_{10}H_7)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus β-Naphthamidin-hydrochlorid (Bd. IX, S. 659) durch Behandlung mit Acetondicarbonsäure-diäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Verseifen des entstandenen Esters mit Natronlauge (PINNER, *B.* **28**, 481). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Benzol und Wasser.

2. 2-[3-Oxo-6(oder 7)-methyl-3.4-dihydro-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure, 6(oder 7)-Methyl-2-[2-carboxy-phenyl]-chinoxalon-(3) bzw. **2-[3-Oxy-6(oder 7)-methyl-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure** $C_{16}H_{12}O_3N_2$, Formel III bzw. IV.



B. Aus Phthalonsäure beim Kochen mit 3.4-Diamino-toluol in Alkohol oder beim Behandeln mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid in siedendem Wasser (MANUELLI, MASELLI, *G.* **35** II, 575). — Krystallpulver. F: 245° (Zers.). — $Ca(C_{16}H_{11}O_3N_2)_2 + 8H_2O$. Nadeln.

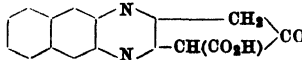
3. 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{17}H_{14}O_3N_2 = HO_2C \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(C_6H_5) \cdot N \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_3N_2 = N_2C_4H_5O(C_6H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus Benzalmalonester beim Erwärmen mit 1 Mol Benzamidin-hydrochlorid und 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 376). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Sehr leicht löslich in Salzsäure. — Liefert bei Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak 6-Oxo-2.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 218). — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung.

6-Oxo-2-phenyl-4-[3-nitro-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{19}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 3-Nitro-benzalmalonensäure-diäthylester beim Kochen mit Benzamidin-hydrochlorid und Natriumäthylat in Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 723). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181–182°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Liefert bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak 6-Oxo-2-phenyl-4-[3-nitro-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 218).

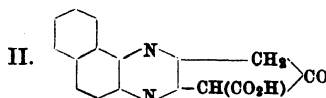
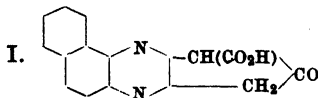
1) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.1. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_3N_2$.

1. 4'-Oxo- $\{cyclopenteno-(1')-1'.2':2.3\}$ -[benzo-1''.2'':6.7]-chinoxalin-carbonsäure-(3')¹⁾, 2.3-[Carboxy-acetonylen]-6.7-benzo-chinoxalin („2.3-Naphtho- β -ketopentamethylen-azin-carbonsäure“) $C_{16}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.



Äthylester $C_{18}H_{14}O_3N_2 = N_2C_{15}H_9O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus 6.7-Benzo-chinoxalin-diessigsäure-(2.3)-diäthylester beim Erwärmen mit 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 455). — $C_{18}H_{14}O_3N_2 + H_2SO_4$. Dunkelgelbes Pulver. Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Löslich in Chloroform mit grüner Fluorescenz.

2. 4'-Oxo- $\{cyclopenteno-(1')-1'.2':2.3\}$ -[benzo-1''.2'':5.6]-chinoxalin-carbonsäure-(3' oder 5')¹⁾, 2.3-[Carboxy-acetonylen]-5.6-benzo-chinoxalin („1.2-Naphtho- β -ketopentamethylen-azin-carbonsäure“) $C_{16}H_{10}O_3N_2$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. B. Aus dem Dikaliumsalz der 5.6-Benzo-chinoxalin-di-



essigsäure-(2.3) (S. 178) beim Lösen in Wasser und Zufügen von verd. Schwefelsäure (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 441). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit verd. Kalilauge (TH.-M., W.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol oder aus Chloroform). Zersetzt sich bei ca. 190°, ohne zu schmelzen. Die Lösungen fluorescieren grün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

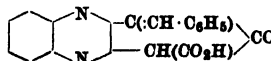
Äthylester $C_{18}H_{14}O_3N_2 = N_2C_{15}H_9O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus 5.6-Benzo-chinoxalin-diessigsäure-(2.3)-diäthylester bei kurzem Erwärmen mit 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 445). — Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in siedendem Chloroform mit grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

2. 6-Oxo-2.4-diphenyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5), 2.4-Diphenyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(5) bezw. 6-Oxy-2.4-diphenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \cdot N \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$ bezw.

$HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \cdot N \\ \text{C(OH)} = N \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 5-Methyl-2.4-diphenyl-pyrimidon-(6) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] 40, 303). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 250° 2.4-Diphenyl-pyrimidon-(6).

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3N_2$.

1. 4'-Oxo-5'-benzal- $\{cyclopenteno-(1')\}$ -1'.2':2.3-chinoxalin-carbonsäure-(3')¹⁾, 2.3-[Benzal-carboxy-acetonylen]-chinoxalin („Benzal-benzo- β -ketopentamethylen-azin-carbonsäure“) $C_{16}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Aus 2.3-[Carboxy-acetonylen]-chinoxalin (S. 240) beim Kochen mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] 25, 720). — Gelbe Nadeln. F: 198°.

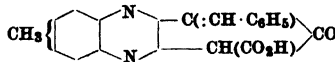


Äthylester $C_{18}H_{14}O_3N_2 = N_2C_{11}H_5O(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus 2.3-[Carboxy-acetonylen]-chinoxalin (S. 240) beim Kochen mit Benzaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff bei

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Gegenwart von etwas Piperidin (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] 25, 720). — Orangefarbene Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 203°.

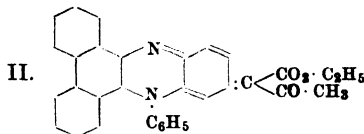
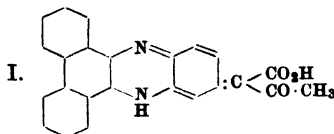
2. 4'-Oxo-6(oder 7)-methyl-5'-benzal-[(cyclopenteno-(1'))-1':2':2,3-chinoxalin]-carbonsäure-(3')¹⁾, 6-Methyl-2,3-[benzal-carboxy-acetonylen]-chinoxalin („Benzal-1.3.4-tolu- β -ketopentamethylen-azin-carbonsäure“) $C_{20}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Aus 6-Methyl-2,3-[carboxy-acetonylen]-chinoxalin (S. 241) durch Kondensation mit Benzaldehyd (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] 25, 722). — Schmilzt oberhalb 200°.



Äthylester $C_{22}H_{16}O_3N_2 = N_2C_{11}H_4O(CH_3)(CH \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus 6-Methyl-2,3-[carbäthoxy-acetonylen]-chinoxalin bei der Kondensation mit Benzaldehyd (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] 25, 721). — Orangefarbene Nadeln. F: 198°. — Liefert bei der Einw. von 1 Mol alkoh. Natronlauge das Natriumsalz der α -[6(oder 7)-Methyl-3-(carbäthoxy-methyl)-chinoxalyl-(2)]-zimtsäure (S. 179).

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_3N_2$.

6-[Acetyl-carboxy-methylen]-6.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin $C_{24}H_{16}O_3N_2$, Formel I.



10-Phenyl-6-[acetyl-carbäthoxy-methylen]-6.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin $C_{28}H_{24}O_3N_2$, Formel II. B. Aus Flavindulinbromid (Bd. XXIII, S. 327) beim Kochen mit Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SACHS, BARGELLINI, *B.* 38, 1743; *B.*, *G.* 35 II, 592). — Schwarzblaues Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 205—206°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Benzol, Aceton und Essigester, sehr leicht löslich in Chloroform mit intensiv grüner Farbe. Die Lösung in Eisessig ist orangerot. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Mit konz. Salpetersäure entsteht ein unlösliches rotes Öl. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Toluol erhält man ein violettrotes Pulver. — $2C_{28}H_{24}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rot. Ist bei 250° noch nicht geschmolzen.

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_4N_2$.

1. 4,5-Dioxo-pyrazolidin-carbonsäure-(3) $C_4H_4O_4N_2 = \begin{matrix} OC-CH \cdot CO_2H \\ | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{matrix}$

1-Phenyl-5-oxo-4-imino-pyrazolidin-carbonsäure-(3) bzw. 1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4N_2 = \begin{matrix} HN:C-CH \cdot CO_2H \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{matrix}$ bzw.

$H_2N \cdot HC-OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot C \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen. Konstitution nach KNORR,

A. 238, 142; WISLICIENUS, *B.* 24, 1260; KNORR, Privatmitteilung. — B. Beim Erwärmen von Aminoacetaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 409) mit konz. Schwefelsäure auf

¹⁾ Zur Stollungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

dem Wasserbad (TAFEL, *B.* 20, 246). — Blättchen. Unlöslich in heißem Wasser und Äther, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, etwas leichter in Chloroform und warmer konzentrierter Salzsäure; leicht löslich in konz. Schwefelsäure, Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und Ammoniak (T.). — Wird bei längerem Aufbewahren an der Luft braun; die Lösungen werden an der Luft rötlich oder violett (T.). Reduziert Quecksilberoxyd in der Kälte, FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen (T.).

1-Phenyl-5-oxo-4-benzimino-pyrazolidin-carbonsäure-(3) bzw. 1-Phenyl-4-benzamino-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_4N_3 =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array}$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array}$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des nachfolgenden Äthylesters mit überschüssiger Natronlauge (WISLICENUS, *B.* 24, 1261). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 185—190° (Zers.). Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin, Äther und Wasser; löslich in Soda-Lösung. — Verhalten beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—170°: W.

Äthylester $C_{19}H_{17}O_4N_3 =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Benzamino-oxalessigsäure-diäthylester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WISLICENUS, *B.* 24, 1260). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 194—195°.

1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-imino-pyrazolidin-carbonsäure-(3) bzw. 1-[4-Sulfo-phenyl]-4-amino-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) („Aminotartrazinogensäure“)
 $C_{10}H_9O_6N_3S =$
 $HN : C \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array}$ bzw. $H_2N \cdot HC \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot NH \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array}$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Tartrazin (S. 252) mit Zinkstaub und Natriumchlorid-Lösung auf 100° (ANSCHÜTZ, *A.* 306, 2). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. — Die Lösungen in Alkalicarbonaten werden an der Luft violett. — $NaC_{10}H_8O_6N_3S$. Fast farblose Krystalle.

2. 2,5-Dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4), Lactam der Ureidomalonsäure, Hydantoin-carbonsäure-(5) $C_4H_4O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot HC \cdot NH \begin{array}{c} \text{OC} \cdot NH \\ \text{CO} \end{array}$

3-Methyl-2,5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methyamid, Hydrokaffursäure $C_5H_9O_3N_3 =$
 $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \cdot N(CH_3) \begin{array}{c} \text{OC} \cdot NH \\ \text{CO} \end{array}$ Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* 43 [1910], 1620. — *B.* Beim Behandeln von Kaffursäure (S. 281) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *A.* 215, 285). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 240—248° (F.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalilaugen und Barytwasser (F.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (F.). Beim Einleiten von Chlor in die wäBr. Lösung entsteht Kaffursäure (F.). Beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad und Einleiten von Kohlensäure in die warme Lösung entsteht 1-Methyl-hydantoin (Bd. XXIV, S. 244) (F.).

1,3-Dimethyl-2,5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methyamid („Tetramethylureidin“) $C_7H_{11}O_3N_3 =$
 $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \cdot N(CH_3) \begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(CH_3) \\ \text{CO} \end{array}$ Diese Konstitution kommt vermutlich der von E. FISCHER (*B.* 30, 3013) durch Verseifen von Tetramethylharnsäure (Syst. No. 4156) mit 2 Mol 1n-Kalilauge bei 15° erhaltenen und von ihm als $C_8H_{14}O_3N_4$ angesehenen Verbindung zu (BILTZ, NACHTWEY, *B.* 64 [1931], 1974; vgl. a. GATEWOOD, *Am. Soc.* 47 [1925], 2181). — F: 177—180° (B., N.).

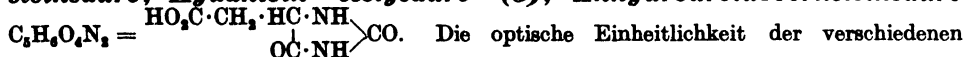
2. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_4N_2$.

1. 2,6-Dioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) $C_5H_6O_4N_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH} \cdot (CO_2H) \cdot NH \\ \text{CO} \quad \quad \quad NH \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot (CO_2H) \cdot NH \\ \text{CO} \quad \quad \quad NH \end{array} \text{CO}.$

4,5-Dichlor-2,6-dioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) $C_5H_4O_4N_2Cl_2 =$
 $ClHC \begin{array}{c} \text{CCl} \cdot (CO_2H) \cdot NH \\ \text{CO} \quad \quad \quad NH \end{array} \begin{array}{c} \text{CCl} \cdot (CO_2H) \cdot NH \\ \text{CO} \quad \quad \quad NH \end{array} \text{CO}.$ Zur Konstitution vgl. BACHSTEZ, *B.* 63 [1930], 1002. — *B.* Beim Erhitzen von orotsäurem Kalium (S. 253) mit Phosphorpentachlorid und Phosphor-

oxychlorid im Rohr auf 160—165° (BA.; vgl. BISCARO, BELLONI, *C.* 1905 II, 64). — Fast farblose Prismen (aus Äther + Chloroform). F: 117° (korr.; Zers.) (BA.). Löslich in Äther (Bl., Bz.). — Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen entsteht Orotsäure (Bl., Bz.).

2. [2.5-Dioxo-imidazolidyl-(4)]-essigsäure, Lactam der Ureidobernsteinsäure, Hydantoin-essigsäure - (5), Anhydroureidobernsteinsäure



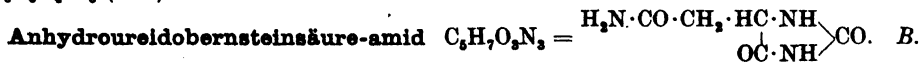
Präparate ist fraglich mit Ausnahme des Präparats von GABRIEL aus 5-Carboxymethylen-hydantoin, das inaktiv sein muß. — B. Beim Erhitzen von 2 Tln. Asparaginsäure mit 1 Tl. Harnstoff auf 125—130° (GUARESCHI, *G.* 6, 374; *B.* 9, 1435). Man kocht Asparaginsäure mit Harnstoff in wäßr. Lösung und dampft das Reaktionsgemisch mit Salzsäure ein (LIPFICH, *B.* 41, 2981). Man setzt Asparaginsäure mit Kaliumcyanat in 1n-Kalilauge um und dampft das Reaktionsgemisch mit Salzsäure ein (GABRIEL, *A.* 348, 87). Beim Behandeln von Ureidobernsteinsäure (Bd. IV, S. 482) mit siedender verdünnter oder kalter konzentrierter Salzsäure (L., *B.* 41, 2956, 2967, 2973). Beim Kochen von Ureidobernsteinsäuremonoamid (Gu., *G.* 7, 406; *B.* 10, 1748) oder Anhydroureidobernsteinsäureamid (s. u.) (GRIMAU, *C. r.* 80, 828; *A. ch.* [5] 11, 402; *B.* 8, 545; Gu., *G.* 6, 371; *B.* 9, 1435) mit Salzsäure. Beim Erwärmen von 5-Carboxymethylen-hydantoin (S. 260) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (Ga., *A.* 348, 89). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt im offenen Röhrchen bei 224—226° (Zers.) (Ga.), 215—220° (Zers.) (Gr., *C. r.* 80, 828; *A. ch.* [5] 11, 402), im geschlossenen Röhrchen bei 208° (Zers.) (L., *B.* 41, 2981). Unlöslich in Äther (L.), fast unlöslich in Alkohol, löslich in ca. 4 Tln. siedendem Wasser (Gr.), löslich in ca. 70 Tln. Wasser von 24° (Ga.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure (Gr., *A. ch.* [5] 11, 403). Gibt beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 100° die Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_6$ (s. u.), $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_4$ (s. u.) und $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ (s. u.); beim Erhitzen mit trockenem Brom entstehen außerdem noch die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$ (s. u.) und β,β -Dibrom- α -ureido-acrylsäure (Bd. III, S. 625) (Gr., *C. r.* 80, 829; 81, 326; *A. ch.* [5] 11, 404; *B.* 8, 545; vgl. a. Ga., *A.* 348, 87). Beim Erhitzen mit Brom und Eisessig im Rohr auf 100° entsteht 5-Carboxymethylen-hydantoin (Ga.). Anhydroureidobernsteinsäure gibt bei längerem Behandeln mit rauchender Salpetersäure geringe Mengen einer gelblichen, bei 180° explodierenden Verbindung (Gr., *C. r.* 80, 829; *A. ch.* [5] 11, 403). — Silberaaz. Löslich in Ammoniak und Salpetersäure (Gu., *G.* 6, 373; *B.* 9, 1435). — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (über Schwefelsäure). Prismen (Gu., *G.* 6, 373; *B.* 9, 1435; vgl. Gr., *C. r.* 80, 829; *A. ch.* [5] 11, 403).

Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_6$. B. s. o. bei Anhydroureidobernsteinsäure. — Blättchen (aus Wasser) (Gr., *C. r.* 80, 830; 81, 326; *A. ch.* [5] 11, 406). F: 250° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in 35 Tln. siedendem Wasser. — Liefert bei starkem Erhitzen Bromoform. Verändert sich nicht beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erhitzen mit Brom auf 100°. Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_4$ (s. u.). Beim Behandeln mit Alkalilösungen erhält man Oxalsäure und Bromoform. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Oxalsäure.

Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_4$ (oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}$). B. s. o. bei Anhydroureidobernsteinsäure und im vorangehenden Artikel. — Krystallpulver (aus Wasser) (Gr., *C. r.* 80, 830; 81, 326; *A. ch.* [5] 11, 408, 411). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol, löslich in 400 Tln. siedendem Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_6$ (s. o.). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure ein gelbes Nitroderivat. Verhalten beim Kochen mit Ammoniak und Versetzen mit Salpetersäure: Gr. Gibt bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser ein violettes Salz (dialursäures Barium?), das beim Eindampfen mit Salpetersäure und Behandeln mit Ammoniak die Murexid-Reaktion zeigt.

Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. B. s. o. bei Anhydroureidobernsteinsäure. — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 142° (Gr., *C. r.* 80, 831; 81, 326; *A. ch.* [5] 11, 420). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in 15—20 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasser β,β -Dibrom- α -ureido-acrylsäure. Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure eine gelbe Verbindung.

Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$. B. s. o. bei Anhydroureidobernsteinsäure. — Gelbe Blättchen (Gr., *C. r.* 81, 327; *A. ch.* [5] 11, 412). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Brom und Wasser die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_6$ (s. o.).



Beim Erhitzen von Harnstoff mit l-Asparagin auf 125° (GRIMAU, *C. r.* 80, 828; *A. ch.* [5]

11, 400; B. 8, 545; GUARESCHI, G. 5, 246; 6, 370; B. 8, 1199; 9, 1435). Beim Schmelzen von Ureidobornsteinsäuremonoamid (Gu., G. 7, 406; B. 10, 1747). — Krystalle (aus Wasser). F: 230—235° (Zers.) (Gr.), 220—230° (Zers.) (Gu., G. 7, 406). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Tln. Wasser bei 100° (Gr.); sehr schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in kalter Schwefelsäure und Salpetersäure (Gu., G. 5, 247). — Beim Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure entsteht Anhydroureidobornsteinsäure (Gr.; Gu., G. 6, 371).

[1 - Phenyl - 2.5 - dioxo - imidazolidyl - (4)] - essigsäure, 3 - Phenyl - hydantoin-essigsäure-(5) $C_{11}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix} HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > CO$. Optisch aktive Form. B.

Man setzt 1 Mol Phenylisocyanat mit 1 Mol l-Asparaginsäure in 2 Mol verd. Natronlauge um und dampft das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure ein (PAAL, ZITELMANN, B. 36, 3339, 3342). Beim Erhitzen von Anilinoformyl-l-asparagin (Bd. XII, S. 365) mit Salzsäure (P., Z.). — Prismen und Nadeln (aus Wasser). F: 228°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{25}$: —52,05° (Natriumsalz in Wasser; p = 8 bezogen auf freie Säure). — Beim Erwärmen mit Natronlauge oder Barytwasser entstehen die entsprechenden Salze der Anilinoformyl-l-asparaginsäure. — $AgC_{11}H_9O_4N_2$. Weißer, lichtempfindlicher Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser unter Zersetzung.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > CO$. B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung der 3-Phenyl-hydantoin-essigsäure-(5) (PAAL, ZITELMANN, B. 36, 3342). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Aceton, schwerer in Wasser, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

3. [3.6-Dioxo-piperazyl-(2)]-essigsäure, Lactam der Glycylasparaginsäure, Anhydroglycylasparaginsäure $C_6H_8O_4N_2 = HN < \begin{matrix} CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \\ CH_2 \text{---} CO \end{matrix} > NH$.

Äthylester $C_8H_{10}O_4N_2 = N_2C_4H_8O_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Beim Erhitzen von Chloracetyl-[l-asparaginsäure]-diäthylester mit 2,5 n-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (E. FISCHER, KOENIGS, B. 37, 4589). — Täfelchen (aus Wasser). F: 211—212° (korr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

Amid, Anhydroglycylasparagin $C_6H_8O_3N_3 = N_2C_4H_8O_2(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)$. B. Beim Erwärmen von Chloracetyl-[l-asparaginsäure]-diäthylester mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (E. FISCHER, KOENIGS, B. 37, 4589). — Schwach bitter schmeckende Nadeln. Wird bei 245° braun und zersetzt sich vollständig bei 274°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt eine schwache Biuretreaktion.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_4H_2O_4N_2$.

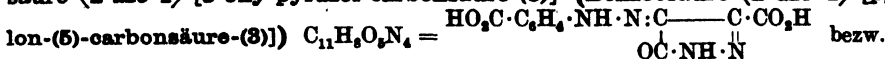
1. 4.5-Dioxo-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_4H_2O_4N_2 = \begin{matrix} OC \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$.

5-Oxo-4-oximino-pyrazolin-carbonsäure-(3), 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_4H_2O_4N_3 = \begin{matrix} HO \cdot N : C \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$. B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Suspension von Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (S. 205) in Alkohol (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 50). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). Zersetzt sich bei 215—219°. Löslich in Eisessig, Alkalilaugen und Soda-Lösung mit roter Farbe, in Ammoniak mit violettroter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol die Verbindung $HN < \begin{matrix} N = C \cdot CO \\ CO \cdot C = N \end{matrix} > NH$ (Syst. No. 4135) (v. R., J. pr. [2] 51, 63). — $Ag_2C_4H_2O_4N_3$. Orangeroter Niederschlag. Verpufft schwach beim Erhitzen.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) bezw. 4-Benzolazo-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (4-Benzolazo-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)) $C_{10}H_8O_3N_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ HO \cdot C \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere

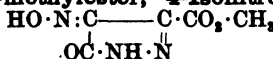
desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) und Benzoldiazoniumsalz in Natronlauge (v. R., *J. pr.* [2] 51, 50). — Feuerrotes Pulver (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt oberhalb 250° (Zers.). Sehr schwer löslich.

5-Oxo-4-[2-carboxy-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. **Benzoesäure-(2 aso 4)-[5-oxo-pyrazol-carbonsäure-(3)]** (**Benzoesäure-(2 aso 4)-[pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)]**) $C_{11}H_8O_4N_4 =$



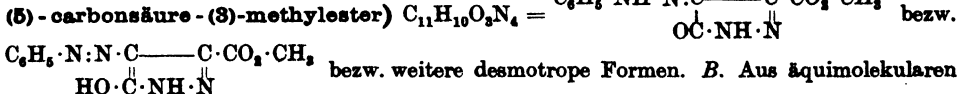
$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \\ HO \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot N \end{array}$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoesäure-o-diazoniumsalz und Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) in alkal. Lösung (v. R., *J. pr.* [2] 51, 51). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 227°.

5-Oxo-4-oximino-pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester, 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester $C_9H_8O_4N_3 =$



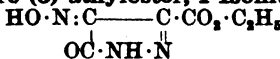
Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester in Alkohol (v. R., *B.* 26, 2055; *J. pr.* [2] 51, 52). — Gelbrote Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). *F.*: 199—201°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Alkaliläugen mit roter, in Ammoniak mit violetter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol 4-Hydrazono-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-hydrazid. — $AgC_6H_4O_4N_3$. Rotes Pulver. Verpufft beim Erhitzen.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester bzw. 4-Benzolazo-5-oxo-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester ((4-Benzolazo-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester) $C_{11}H_{10}O_4N_4 =$



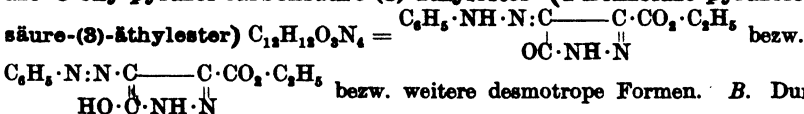
Mengen Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester und Benzoldiazoniumsalz in alkal. Lösung unter Kühlung (v. R., *B.* 26, 2055; *J. pr.* [2] 51, 52). — Feuerrote Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 209—211°. Schwer löslich.

5-Oxo-4-oximino-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester, 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_9H_8O_4N_3 =$



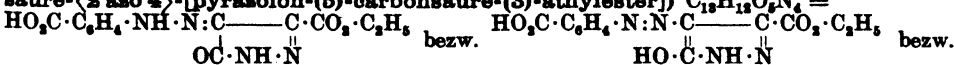
leiten von Stickoxyden in eine Lösung von Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester in Alkohol (v. R., *J. pr.* [2] 51, 54). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 182°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkaliläugen mit roter, in Ammoniak mit blauvioletter Farbe. — $AgC_6H_4O_4N_3$.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester bzw. 4-Benzolazo-5-oxo-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (4-Benzolazo-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester) $C_{11}H_{10}O_4N_4 =$



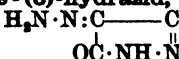
Benzoldiazoniumsalzen auf Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung (v. R., *J. pr.* [2] 51, 55). — Feuerrote Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 241°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, leicht in Alkaliläugen und Ammoniak.

5-Oxo-4-[2-carboxy-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester bzw. Benzoesäure-(2 aso 4)-[5-oxo-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester] (Benzoesäure-(2 aso 4)-[pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester]) $C_{13}H_{12}O_6N_4 =$



weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. eines Benzoesäure-o-diazoniumsalzes auf Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung (v. R., *J. pr.* [2] 51, 55). — Feuerrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 255°.

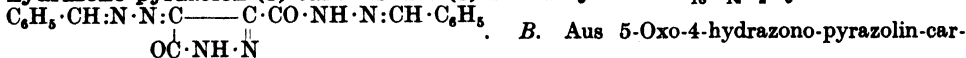
5-Oxo-4-hydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-hydrazid, 4-Hydrazono-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-hydrazid $C_8H_8O_4N_4 =$



Durch Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat auf 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-

(3)-methylester oder -äthylester in Alkohol (v. R., *B.* **26**, 2056; *J. pr.* [2] **51**, 57). — Feuerroter Niederschlag. Schmilzt nicht bis 250°. Sehr schwer löslich; löst sich in kalten Säuren mit gelbroter, in Alkalien mit roter Farbe. — Spaltet beim Kochen mit Säuren und Alkalien Hydrazin ab.

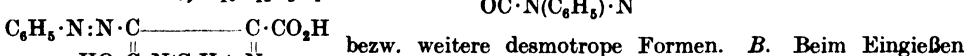
5-Oxo-4-benzalhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-benzalhydrazid, 4-Benzalhydrazono-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-benzalhydrazid $C_{16}H_{14}O_4N_4 =$



1-Phenyl-4-oxo-5-oximino-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4N_3 =$

$OC \text{---} C \cdot CO_2H$ *B. Aus 1-Phenyl-4-oxo-pyrazolin-carbonsäure-(3) und Natriumnitrit in saurer Lösung (WOLFF, FERTIG, A. 313, 16). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol), die wahrscheinlich 1H₂O enthalten. Zersetzt sich bei 190—192°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Soda-Lösung, weniger löslich in Äther und Chloroform.*

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)) $C_{16}H_{12}O_3N_4 =$ $C_6H_5 \cdot NH : N : C \text{---} C \cdot CO_2H$ bzw.



bezw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Eingießen einer alkal. Lösung von Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 383) in Essigsäure (KNORR, B. 21, 1204). Beim Kochen des neutralen Ammoniumsalzes des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons mit Wasser (ANSCHÜTZ, A. 294, 239, 241; vgl. a. ZIEGLER, LOCHER, B. 20, 837). Entsteht neben Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 578) beim Erwärmen von Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazon mit Eisessig (K.; GNEHM, BENDA, A. 299, 122). Beim Kochen von Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäureanhydrid mit 5%iger Natronlauge (G., B.). Beim Verseifen von 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 251) mit Kalilauge (WISLICENUS, SCHEIDT, B. 24, 4213). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 230—232° (Zers.) (K.; A.), 230° (Zers.) (G., B.). — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen auf den Schmelzpunkt 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 311) (K.; EIBNER, LAUE, B. 39, 2025). — Ammoniumsalz. Ziegelrote Nadelchen (Z., L.; vgl. A.). — NaC₁₆H₁₁O₃N₄. Orangerote Prismen (EL., L.). — Na₂C₁₆H₁₀O₃N₄. Goldgelbes Krystallpulver. Wird von Wasser zerlegt unter Bildung des Mononatriumsalzes (EL., L.).

1-Phenyl-5-oxo-4-[4-brom-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. [4-Brom-benzol]-<1 azo 4>-[1-phenyl-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] ([4-Brom-benzol]-<1 azo 4>-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)]) $C_{16}H_{11}O_3N_4Br =$



bezw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) mit Brom in Chloroform (EIBNER, LAUE, B. 39, 2025). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 258°. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 4-Brom-anilin neben einem violetten Produkt (F: oberhalb 300°).

1-[2,5-Dichlor-phenyl]-5-oxo-4-[2,5-dichlor-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. [2,5-Dichlor-benzol]-<1 azo 4>-[1-(2,5-dichlor-phenyl)-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] ([2,5-Dichlor-benzol]-<1 azo 4>-[1-(2,5-dichlor-phenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)]) $C_{16}H_2O_3N_4Cl_4 =$



bezw. weitere desmotrope Formen. B. Man

setzt 2,5-Dichlor-phenylhydrazin mit Dioxysäure in verd. Salzsäure um und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad (NOELTING, KOPP, B. 38, 3511). — Orangefarbene Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 236° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leichter in Benzol, Eisessig und Acetanhydrid; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. [4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-(4-nitro-phenyl)-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] ([4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-(4-nitro-phenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)]) $C_{16}H_{10}O_7N_6 =$

$$\begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{-----} C \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \end{array} \text{ bzw.}$$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C \text{-----} C \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus

$$HO \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N$$

Dioxobernsteinsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] beim Erwärmen mit Alkohol, Eisessig, Soda-Lösung oder verd. Salzsäure (GNEHM, BENDA, A. 299, 107). — Orangegelbe Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 238—240° (unkorr.; Zers.). Unlöslich oder sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig und Acetanhydrid mit orangegelber Farbe. Löslich in Natronlauge mit brauner und in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe. — Verändert sich nicht beim Kochen mit Acetanhydrid. — $NaC_{16}H_9O_7N_6 + H_2O$. Braune bis orangefarbene Schuppen und Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Wird bei 105—110° wasserfrei und färbt sich hierbei braunrot. — $AgC_{16}H_9O_7N_6$. Dunkelrotbraun, amorph. Wurde nicht ganz rein erhalten. — $Ca(C_{16}H_9O_7N_6)_2$ (bei 120°). Orangerot bis braun, amorph. — $Ba(C_{16}H_9O_7N_6)_2 + 4H_2O$.

1-Phenyl-4-oxo-5-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_3N_4 =$

$$\begin{array}{c} OC \text{-----} C \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \text{ Vgl. hierzu 5-Benzolazo-1-phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3), Syst. No. 3784.}$$

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester bzw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester) $C_{16}H_{15}O_3N_4 =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{-----} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \text{ bzw.}$$

$C_6H_5 \cdot N : N : C \text{-----} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $HO \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen der höherschmelzenden oder der niedriger-schmelzenden Form des α,β -Dioxy-äthylens- α,β -dicarbonsäure-diäthylesters mit essigsauerm Phenylhydrazin in Alkohol oder Essigsäure (FENTON, Soc. 87, 810; vgl. F., WILKS, Soc. 101 [1912], 1575). Beim Erwärmen von Dioxobernsteinsäure-diäthylester mit Phenylhydrazin in Wasser auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, PARLATO, B. 25, 1979). Beim Kochen äqui-molekularer Mengen von Phenylhydrazin und Dioxobernsteinsäure-diäthylester-mono-phenylhydrazon in Alkohol + Essigsäure (A., Privatmitteilung; vgl. a. RABISCHONG, Bl. [3] 31, 95). Beim Erwärmen der 3 Formen des Dioxobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazons (vgl. Bd. XV, S. 384) mit Eisessig (A., PAR.; A., PAULY, B. 28, 66). Beim Kochen von 1 Mol Äthoxy-oxalessigsäure-diäthylester mit 3 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (WISLICENUS, SCHEIDT, B. 24, 4212). Beim Verestern von 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) (S. 250) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (WIS., SCH.). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 152—154° (WIS., SCH.), 154° (A., PAR.), 154—155° (R.). Ziemlich schwer löslich in Äther, sehr schwer in Wasser (WIS., SCH.).

1-[4-Carboxymethoxy-phenyl]-5-oxo-4-[4-carboxymethoxy-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. Phenoxyessigsäure-<4 azo 4>-[1-(4-carboxymethoxy-phenyl)-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] (Phenoxyessigsäure-<4 azo 4>-[1-(4-carboxymethoxy-phenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)]) $C_{20}H_{16}O_8N_4 =$

$$\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{-----} C \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot N \end{array} \text{ bzw.}$$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C \text{-----} C \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 4-Hydrazino-phenoxyessigsäure (Bd. XV, S. 597) und dioxyweinsaurem Natrium (HOWARD, B. 30, 2104). — Orangerote Krystalle mit $1H_2O$ (aus Soda-Lösung mit Säuren gefällt). F: 242°. Sehr schwer löslich in Wasser.

1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. [4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-(4-sulfo-phenyl)-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] ([4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-(4-sulfo-phenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)]) $C_{16}H_{11}O_8N_6S =$

$$\begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{-----} C \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N \end{array} \text{ bzw.}$$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C \text{-----} C \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim

HO $\cdot\overset{\overset{||}{N}}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N$
Versetzen einer Lösung von Tartrazin (s. u.) in Natronlauge mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (GNEHM, BENDA, B. 29, 2017; A. 299, 100). Aus äquimolekularen Mengen von Dioxyweinsäure, 4-Nitro-phenylhydrazin und 4-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (G., B.). — $NaC_{16}H_{10}O_9N_5S + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei, schmilzt nicht bis 260°. Löslich in Wasser mit orangegelber, in Soda-Lösung mit roter Farbe. Färbt Wolle im sauren Bad orange. — $Ag_2C_{16}H_9O_9N_5S$. Zinnoberrote Prismen. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $BaC_{16}H_9O_9N_5S$. Orangegelbes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-[4-sulfo-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4-azo 4)-[1-(4-sulfo-phenyl)-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] ([Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4-azo 4)-[1-(4-sulfo-phenyl)-pyrazolon-

(5)-carbonsäure-(3)]) $C_{16}H_{12}O_9N_4S_2 = \begin{matrix} HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{-----} C \cdot CO_2H \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N \end{matrix}$ bzw.

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C \text{-----} C \cdot CO_2H$ bzw. weitere desmotrope Formen, Tartrazin-

HO $\cdot\overset{\overset{||}{N}}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N$
säure. B. Das Trinatriumsalz entsteht beim Erwärmen einer Lösung von dioxyweinsaurem Natrium in Salzsäure mit einer Lösung der doppelten Gewichtsmenge 4-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) in Natronlauge auf 80° (ZIEGLER, LOCHER, B. 20, 840; ANSCHÜTZ, A. 294, 225; GNEHM, BENDA, A. 299, 127; BASF, D.R.P. 34294; *Frdl.* 1, 558). Beim Verseifen des Dinatriumsalzes des nachfolgenden Äthylesters mit 1 Mol Natronlauge (A., A. 294, 237). — Ist nur in Form von Salzen bekannt. — Das Trinatriumsalz liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natriumchlorid-Lösung auf 100° 1-[4-Sulfo-phenyl]-4-amino-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (S. 246) und Sulfanilsäure (A., A. 306, 2). Liefert mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Natronlauge 1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) (s. o.) (G., B., B. 29, 2017; A. 299, 100). — $Na_3C_{16}H_{10}O_9N_4S_2$. B. Beim Versetzen des Trinatriumsalzes mit 1 Mol Salzsäure (A.). Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Na_3C_{16}H_9O_9N_4S_2$, Tartrazin. Orangefarbenes Pulver. Unlöslich in Alkohol (Z., L.), sehr leicht löslich in Wasser (A.). Färbt Wolle gelb (Z., L.). — $BaC_{16}H_{10}O_9N_4S_2$. Hellgelb (A.; G., B.). Sehr schwer löslich in Wasser (A.). — $Ba_3(C_{16}H_9O_9N_4S_2)_2 + 6H_2O$. Orangefarben (A.).

Monoäthylester $C_{18}H_{16}O_9N_4S_2 = \begin{matrix} HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{-----} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N \end{matrix}$

bzw. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C \text{-----} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen.

HO $\cdot\overset{\overset{||}{N}}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N$
B. Das Dinatriumsalz entsteht bei der Einw. von diazotierter Sulfanilsäure auf das Dinatriumsalz des 1-[4-Sulfo-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylesters (ANSCHÜTZ, A. 294, 236). — $Na_2C_{18}H_{14}O_9N_4S_2$. Hellgelb. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_{18}H_{14}O_9N_4S_2$. Dunkelgelber Niederschlag.

2. 4.5-Dioxo-imidazolin-carbonsäure-(2) $C_4H_2O_4N_2 = \begin{matrix} OC-N \\ OC-NH \end{matrix} > C \cdot CO_2H$.

1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-imidazolin-carbonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{12}O_8N_4 = HO \cdot N : C \text{-----} N > C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen der Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 287) auf 185—190° (DIMROTH, DIENSTBACH, B. 41, 4081). Aus 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-imidazolin-[carbonsäure-(2)-anilid]-3(bzw. 2.3)-oxyd (s. u.) beim Erwärmen mit wäbrig-alkoholischer Salzsäure, alkoh. Schwefelsäure oder Acetanhydrid auf dem Wasserbad, beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur (DIMROTH, TAUB, B. 39, 3919; vgl. DIM., DIE., B. 41, 4071) oder beim Behandeln mit einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff (DIM., DIE.). Aus 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin beim Erwärmen mit wäbrig-methylalkoholischer Salzsäure, beim Erwärmen des sauren Kaliumsalzes mit Alkohol oder beim Behandeln des neutralen Natriumsalzes mit alkoh. Natriumacetat-Lösung bei Zimmertemperatur (DIM., DIE.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 237° (DIM., DIE.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löst sich langsam in konz. Natronlauge (DIM., T.). — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Oxanilsäure und Oxanilsäure-amidoxim (DIM., DIE.).

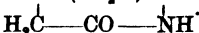
1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-imidazolin-[carbonsäure-(2)-anilid]-3(bzw. 2.3)-oxyd

$C_{16}H_{12}O_4N_4 = \begin{matrix} HO \cdot N : C \cdot N : (O) \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. $\begin{matrix} HO \cdot N : C \text{-----} N \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin mit Wasser oder besser mit wenig Alkohol (DIMROTH, TAUB, *B.* 39, 3919; vgl. DIM., DIENSTBACH, *B.* 41, 4071, 4077). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 195° (DIM., T.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser (DIM., T.). Reagiert in alkoh. Lösung gegen Lackmus sauer (DIM., DIE.). — Ist gegen siedende rauchende Salzsäure beständig; beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure, alkoh. Schwefelsäure oder Acetanhydrid auf dem Wasserbad, beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur oder mit einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-imidazolin-carbonsäure-(2)-anilid (S. 252) (DIM., T.; DIM., DIE.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° oder von verdünnter ätherischer Salzsäure bei Zimmertemperatur entsteht Furoxan-dicarbonsäure-dianilid (Syst. No. 4645); beim Behandeln mit konzentrierter ätherischer Salzsäure unter Kühlung erhält man Oxanilsäure-amidoxim, Phenylloxamid, Oxalsäure, Anilin und Ammoniak (DIM., DIE.). Liefert beim Behandeln mit überschlüssiger 10%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur Oxanilsäure-anilidoxim, Oxalmonohydroxamsäure und geringe Mengen Furoxan-dicarbonsäure-dianilid (DIM., DIE.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine rote Färbung (DIM., T.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_4N_2$.

1. **4.6-Dioxo-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(3)** $C_5H_4O_4N_2$ =
 $OC \cdot C(CO_2H) : N$



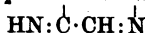
1-[4-Nitro-phenyl]-4.6-dioxo-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_7O_6N_3$ =
 $OC \cdot C(CO_2H) : N$

$H_2C \text{---} CO \text{---} \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Diese Konstitution kommt der in Bd. XV, S. 484 beschriebenen Verbindung $C_{11}H_7O_6N_3$ zu (SONN, *A.* 518 [1935], 290).

2. **3.5-Dioxo-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(4)** $C_5H_4O_4N_2$ =
 $HO_2C \cdot HC \cdot CO \cdot NH$

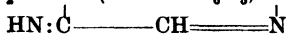


3-Oxo-5-imino-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_7H_7O_4N_2$ =
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CO \cdot NH$



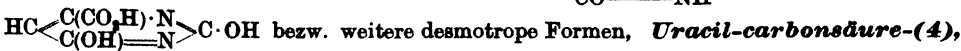
B. Beim Behandeln von β -Imino- γ -oximino- α -cyan-buttersäure-äthylester mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1738). — Amorph. Enthält in lufttrocknem Zustand $1H_2O$. Verpufft bei 170°. — Beim Kochen mit konz. Natronlauge entweichen 2 Atome Stickstoff. — $C_7H_7O_4N_2 + HCl$.

5-Imino-8-phenylhydrazono-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester
 $C_{13}H_{15}O_4N_5$ = $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH$



B. Beim Kochen von 3-Oxo-5-imino-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester mit Phenylhydrazin und Essigsäure (B., R., TH., *Soc.* 85, 1739). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

3. **2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)** bzw. **2.6-Dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_5H_4O_4N_2$ = $HC \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad \quad NH \end{matrix} > CO$ bzw.



Orotsäure. Zur Konstitution der Orotsäure vgl. BACHSTEZ, *B.* 63 [1930], 1000; JOHNSON, SCHROEDER, *Am. Soc.* 53 [1931], 1989. — V. In der Kuhmilch (BRISABO, BELLONT, *C.* 1905 II, 63, 64). — *B.* Aus Uracil-carbonsäure-(4)-äthylester beim Verseifen mit 2 Mol alkoh. Kalilauge (WHEELER, *Am.* 38, 362). Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-2.6-dioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) (S. 246) auf höhere Temperatur (BL., BE.). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 125—130° wasserfrei; F: 347° (Zers.) (WH.), 345—346° (korr.; Zers.) (BA.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich oder sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (BL., BE.; WH.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat Harnstoff (BL., BE.). Gibt mit Bromwasser 5.5-Dibrom-barbitursäure (WH.). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr im Anilinbad 4.5-Dichlor-2.6-dioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) (S. 246) (BA.; vgl. BL., BE.). — $NaC_5H_3O_4N_2$. Nadeln. Löslich in Wasser (BL., BE.). — $KC_5H_3O_4N_2$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 355° (WH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Alkohol und Äther (BL., BE.). —

$AgC_5H_3O_4N_2 + H_2O$. Weiß, amorph. Fast unlöslich in Wasser (Br., Bz.). — $Ag_2C_5H_3O_4N_2 + H_2O$ (?). Weißer Niederschlag. Wurde nicht ganz rein erhalten (Br., Bz.). — $Ba(C_5H_3O_4N_2)_2$. Nadeln und Prismen (Br., Bz.; Wh.). Schwer löslich in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure (Br., Bz.). — $BaC_5H_3O_4N_2$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (Br., Bz.). — $PbC_5H_3O_4N_2$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser; wurde nicht ganz rein erhalten (Br., Bz.).

6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4) bzw. **2-Amino-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)** (**6-Oxy-2-amino-pyrimidin-carbonsäure-(4)**) $C_5H_3O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester mit konz. Kalilauge (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 808). — Krystallpulver (aus Soda-Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 320°. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Krystalle. Entwickelt bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff.

2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-methylester, Uracil-carbonsäure-(4)-methylester $C_5H_5O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Uracil-carbonsäure-(4) mit methylalkoholischer Salzsäure (WHEELER, *Am.* 38, 364). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 230°.

2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester, Uracil-carbonsäure-(4)-äthylester $C_7H_5O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus je 1 Mol Oxalessigsäure-diäthylester und Harnstoff in Eisessig auf dem Wasserbad (MÜLLER, *J. pr.* [2] 55, 506; 56, 488; WHEELER, *Am.* 38, 362). — Nadeln (aus Wasser). F: 189° (M., *J. pr.* [2] 56, 488). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol; löslich in warmer Kalilauge und warmer Salzsäure (M., *J. pr.* [2] 56, 488). — Beim Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure oder beim Einleiten von Stickoxyden in die Lösung in Eisessig entsteht die Verbindung $C_9H_5O_8N_6$ (s. u.) (M., *J. pr.* [2] 56, 498, 501). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man 3-Acetyl-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester (M., *J. pr.* [2] 56, 492). Verhalten des Silbersalzes beim Erwärmen mit Methyljodid und Methanol unter Druck auf dem Wasserbad: M., *J. pr.* [2] 56, 493; vgl. a. BACHSTÉZ, *B.* 64 [1931], 2685. — $AgC_7H_5O_4N_2 + H_2O$. Weißer Niederschlag (M., *J. pr.* [2] 56, 493).

Verbindung $C_9H_5O_8N_6$. *B.* s. o. — Tafeln (aus Wasser). F: 240° (MÜLLER, *J. pr.* [2] 56, 499). — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung die Verbindung $Na_4C_7O_8N_6$. — $Ag_3C_7H_5O_8N_6$. Gelb.

6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester bzw. **2-Amino-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester** (**6-Oxy-2-amino-pyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester**) $C_7H_5O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Guanidinderhodanid, Natriumäthylat-Lösung und Acetylendicarbonsäurediäthylester oder besser aus Guanidin und Chlorfumaräurediäthylester (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 808). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in kalten verdünnten Alkalilösungen mit gelber Farbe, leicht löslich in konz. Salzsäure. — $2C_7H_5O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln.

3-Methyl-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 3-Methyl-uracil-carbonsäure-(4) $C_6H_5O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. BACHSTÉZ, *B.* 63 [1930], 1001; 64 [1931], 2684. — *B.* Bei 36-stündigem Kochen von orotasaurem Silber mit Methyljodid unter Druck (BISCARO, BELLONI, *C.* 1905 II, 64). — Schwach bitter schmeckendes Krystallpulver. F: 248–250° (Br., Bz.). Löslich in Alkohol und Wasser mit schwach saurer Reaktion (Br., Bz.). — Wird in der Kälte langsam durch Kalilauge, schneller durch Kalilauge + Silbernitrat verseift (Br., Bz.).

1-Methyl-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester, 1-Methyl-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester $C_8H_9O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. BACHSTÉZ, *B.* 64 [1931], 2684. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in

ein Gemisch aus N-Methyl-harnstoff, Oxalessigester und Eisessig auf dem Wasserbad (MÜLLER, *J. pr.* [2] 56, 490). — Prismen (aus Alkohol). F: 139,5° (M.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol; löslich in heißer verdünnter Salzsäure und in warmer Natronlauge (M.). — Das Natriumsalz liefert beim Versetzen seiner wäßr. Lösung mit Salzsäure β -[ω -Methyl-ureido]-acrylsäure $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (in Bd. IV, S. 466 noch als $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ beschrieben) (M.).

3-Äthyl-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-uracil-carbonsäure-(4) $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. Zur Konstitution vgl. BACHSTEZ, *B.* 63 [1930], 1000; 64 [1931], 2684. — *B.* Beim Erhitzen von orotsaurem Silber mit Äthyljodid (BISCARO, BELLONI, *C.* 1905 II, 64). — Krystallpulver. F: 211—213° (korr.) (BA., *B.* 63, 1006; vgl. a. BI., BR.).

1-Phenyl-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester, 1-Phenyl-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. Zur Konstitution vgl. BACHSTEZ, *B.* 64 [1931], 2684. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus N-Phenyl-harnstoff, Oxalessigester und Eisessig auf dem Wasserbad (MÜLLER, *J. pr.* [2] 56, 489). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (M.). Löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Wasser (M.). — Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes mit verd. Salzsäure entsteht β -[ω -Phenyl-ureido]-acrylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (in Bd. XII, S. 500 noch als $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ beschrieben) (M.). — $\text{Na}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag (aus verd. Alkohol) (M.).

3-Acetyl-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester, 3-Acetyl-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3) \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Beim Kochen von Uracil-carbonsäure-(4)-äthylester mit Essigsäureanhydrid (MÜLLER, *J. pr.* [2] 56, 492). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Uracil-carbonsäure-(4)-äthylester.

5-Brom-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Brom-uracil-carbonsäure-(4) $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{Br} = \text{BrC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von 5-Brom-4-methyl-uracil mit roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (BEHREND, *A.* 240, 22). — Blättchen mit $1\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 170°. Löslich in Alkohol.

1.3-Dimethyl-5-nitroso-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-nitriloxyd, 1.3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4 = \text{ON}\cdot\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}[\text{C}:\text{N}(\text{O})]\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw. $\text{ON}\cdot\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix})\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. Zur Konstitution vgl. BEYTHIEN, *A.* 389 [1912], 214. — *B.* Bei 20 Min. dauernder Einw. eines Gemisches aus stickoxydhaltiger konzentrierter Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf 1.3.4-Trimethyl-uracil bei 10—15° (BEHREND, HUFSCMIDT, *A.* 343, 171). — Grüner Niederschlag. F: 168° (Zers.) (BEH., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther; leicht löslich in Kalilauge (BEH., H.). — Liefert bei mehrtägiger Einw. des Gemisches aus stickoxydhaltiger konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 1.3-Dimethyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) (S. 256). Gibt beim Reduzieren mit Zinn und Salzsäure unter Eiskühlung 1.3.1'.3'-Tetramethyl-[5.5'-azouracil]-dicarbonsäure-(4.4')-diamid (Syst. No. 3784), bei Kühlung mit kaltem Wasser 1.3-Dimethyl-5-amino-uracil-carbonsäure-(4) (S. 266) (BEH., H.; vgl. BEY.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilaugen (BEH., H.).

5-Nitro-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Nitro-uracil-carbonsäure-(4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. eines Gemisches aus konz. Schwefelsäure und mit Stickoxyden gesättigter Salpetersäure auf 4-Methyl-uracil (BEHREND, ROSEN, *A.* 251, 238; vgl. a. B., *A.* 229, 32; 239, 4; KÖHLER, *A.* 236, 34). — Gelbe Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch (GRÜNHUT, *A.* 236, 35). Das Krystallwasser entweicht beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator über konz. Schwefelsäure (K.). Zersetzt sich oberhalb 230° (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *A.* 239, 33). Elektrische Leitfähigkeit der freien Säure, ihres Mononatrium- und ihres Dinatriumsalzes in Wasser bei 25°: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* 16, 724. — Bei längerem Erhitzen der freien Säure auf 100—150° (K.), beim Kochen mit Wasser (K.; B., R.) oder beim

Erhitzen ihres sauren Kaliumsalzes auf 130° (B., A. 229, 35) entsteht 5-Nitro-uracil. Liefert beim Reduzieren mit Zinn und 25%iger Salzsäure (K., A. 236, 41) oder besser mit Zinnchlorür in alkal. Lösung (B., A. 240, 20) 5-Amino-uracil-carbonsäure-(4). — Verhalten im Organismus des Hundes: STEUDEL, H. 32, 287. — $KC_5H_3O_6N_3 + H_2O$. Fast farblose Blättchen (aus Wasser) (B., A. 229, 34; K.). Verpufft schwach beim Erhitzen; sehr schwer löslich (B.). — Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit dunkelgelber Farbe (B., A. 229, 35). — $Ag_2C_5H_3O_6N_3 + H_2O$. Gelb, amorph. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech; sehr schwer löslich in Wasser (K.). — $BaC_5H_3O_6N_3 + 1,5H_2O$. Gelbe Prismen (B., A. 229, 35). — $PbC_5H_3O_6N_3 + 1,5H_2O$. Nadeln. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech; sehr schwer löslich in Wasser (K.).

Äthylester $C_7H_7O_6N_3 = N_2C_4H_4O_5(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 5-Nitro-uracil-carbonsäure-(4) oder ihrem Kaliumsalz beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (KÖHLER, A. 236, 38). — Prismen. Schmilzt gegen 250° (Zers.). In Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als die freie Säure. — Liefert beim Reduzieren mit Zinn und 25%iger Salzsäure unter Kühlung vorwiegend 5-Amino-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester, bei Siedetemperatur vorwiegend 5-Oxy-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester (K., A. 236, 45, 47).

1-Methyl-5-nitro-2,6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 1-Methyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) $C_6H_5O_6N_3 = O_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ \backslash \quad / \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Behandeln von 1,4-Dimethyl-uracil mit stickoxydhaltiger Salpeterschwefelsäure (BEHREND, THURM, A. 323, 171). — Hellgelbe Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). — Beim Erhitzen der freien Säure oder ihres Kaliumsalzes auf 140 – 150° entsteht 1-Methyl-5-nitro-uracil bzw. dessen Kaliumsalz. — $KC_6H_4O_6N_3 + H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser).

3-Methyl-5-nitro-2,6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 3-Methyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) $C_6H_5O_6N_3 = O_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N(CH_3) \\ \backslash \quad / \\ CO \quad \quad \quad NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Behandeln von 3,4-Dimethyl-uracil mit stickoxydhaltiger Salpeterschwefelsäure (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 278). — $KC_6H_4O_6N_3 + H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Liefert beim Erwärmen auf Temperaturen unterhalb 100° oder beim Kochen mit Wasser die Kalium-Verbindung des 3-Methyl-5-nitro-uracils. — $KC_6H_4O_6N_3 + KNO_3 + H_2O$. Gelbe Prismen. Verwittert an der Luft. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in die Komponenten.

1,3-Dimethyl-5-nitro-2,6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) $C_7H_7O_6N_3 = O_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N(CH_3) \\ \backslash \quad / \\ CO \quad \quad \quad N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Behandeln von 1,3,4-Trimethyl-uracil mit stickoxydhaltiger Salpeterschwefelsäure unter Kühlung mit Eiswasser (BEHREND, HUFSCMIDT, A. 343, 169). Bei mehrtägiger Einw. von stickoxydhaltiger Salpeterschwefelsäure auf 1,3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd (S. 255) bei Zimmertemperatur (BEH., H.; vgl. BETHIEN, A. 389 [1912], 214). — Hellgelbe Krystalle mit $2H_2O$. F: 139 – 140° (Zers.) (BEH., H.). — Bei längerem Erhitzen auf 120° entsteht 1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil (BEH., H.).

4. 2,4-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5) bzw. 2,4-Dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_4H_4O_6N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \backslash \quad / \\ CH \quad NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw.

$HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C(OH) : N \\ \backslash \quad / \\ CH \quad \quad N \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen, Uracil-carbonsäure-(5).

B. Beim Eindampfen der Kaliumverbindung des 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylesters mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, Am. 37, 400). Beim Kochen von Cytosin-carbonsäure-(5) mit 20%iger Schwefelsäure (WH., JOHNS, Am. 38, 600). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 105 – 110° wasserfrei; schmilzt teilweise bei 278° (Zers.) (WH., J., J.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (WH., J., J.). — Liefert beim Schmelzen, beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 160 – 169° oder beim Kochen mit konz. Salzsäure Uracil (WH., J., J.). — $KC_4H_3O_6N_2 + C_2H_5O_2N_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 270° (WH., J., J.). — $KC_4H_3O_6N_2$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 295° (WH., J., J.). — Silbersalz: WH., J., J. — $Ba(C_4H_3O_6N_2)_2$. Prismen. Fast unlöslich in heißem Wasser (WH., J., J.).

2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5) bzw. 4-Amino-pyrimidin-(2)-carbonsäure-(5) (2-Oxy-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)) $C_4H_4O_6N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C : (NH) \cdot NH \\ \backslash \quad / \\ CH \quad \quad NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. $HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH_2) : N \\ \backslash \quad / \\ CH \quad \quad NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. weitere desmotrope Formen, Cytosin-carbonsäure-(5). B. Beim Kochen von Cytosin-carbonsäure-(5)-amid mit konz. Salzsäure (WHEELER, JOHNS, Am. 40, 247). Beim Eindampfen von 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WH.,

J., *Am.* 38, 599). Man dampft 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad ein, versetzt den Rückstand mit konz. Salzsäure und dampft wiederum ein (WH., J., *Am.* 38, 600). Beim Erwärmen von 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WH., J., *Am.* 40, 243). — Amorph (durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung). Zersetzt sich bei 256—257° (WH., J., *Am.* 38, 600). Fast unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigsäure (WH., J., *Am.* 38, 599). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Uracil-carbonsäure-(5) (WH., J., *Am.* 38, 600). Beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf ca. 165° sowie bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Uracil (WH., J., *Am.* 38, 601). — $C_5H_5O_3N_3 + HCl + H_2O$. Prismen. F: 276° (Zers.) (WH., J., *Am.* 38, 601).

2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-methylester, Uracil-carbonsäure-(5)-methylester $C_6H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen.

B. Beim Kochen von Uracil-carbonsäure-(5) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 401). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 233°. Leicht löslich in heißem Wasser.

2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester, Uracil-carbonsäure-(5)-äthylester $C_7H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen.

B. Man kocht das Kaliumsalz des 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylesters mit alkoh. Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 398). Beim Erwärmen von Uracil-carbonsäure-(5) mit alkoh. Schwefelsäure (WH., J., *Am.* 37, 402). — Prismen (aus Wasser). F: 236—237°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — $NH_4C_7H_{10}O_4N_2 + H_2O$. Nadeln. F: ca. 220° (Zers.). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol; schwer löslich in konz. Ammoniak. Beim Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht der freie Ester.

2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester, Cytosin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_7H_8O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C:(NH) \cdot NH \\ CH \text{---} NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Eindampfen von 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, JOHNS, *Am.* 38, 601). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 260—275°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

2.4-Diimino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester bzw. 2.4-Diamino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_7H_{10}O_3N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C:(NH) \cdot NH \\ CH \text{---} NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C:(NH_2) : N \\ CH \text{---} N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester mit alkoh. Ammoniak auf 168—178° (WHEELER, JOHNS, *Am.* 38, 598). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser; löslich in Salzsäure.

2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-amid, Uracil-carbonsäure-(5)-amid $C_6H_5O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Eindampfen von 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-nitril mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, *Am.* 42, 514). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 300°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Uracil.

2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-amid, Cytosin-carbonsäure-(5)-amid $C_6H_6O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} C:(NH) \cdot NH \\ CH \text{---} NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von Cytosin-carbonsäure-(5)-äthylester mit konz. Ammoniak auf 140—150° (WHEELER, JOHNS, *Am.* 38, 602). Beim Eindampfen von 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amid mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WH., J., *Am.* 40, 246). Man erhitzt das Dibromid des 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-amids (Verbindung $C_7H_{10}ON_4Br_2S$, S. 276) auf 120—135° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Kalilauge (WH., J., *Am.* 40, 245). — Krystallpulver (aus Salzsäure mit Ammoniak gefällt). Schmilzt nicht bis 310° (WH., J., *Am.* 40, 247). Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure und Ammoniak, leicht löslich in kalten Alkalilaugen (WH., J., *Am.* 40, 247). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Cytosin-carbonsäure-(5) (WH., J., *Am.* 40, 247). — Salze: WH., J., *Am.* 40, 248. — $C_6H_6O_3N_4 + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Spaltet bei 140—150° langsam Chlorwasserstoff ab. — $2C_6H_6O_3N_4 + H_2SO_4$. Blättchen. Schmilzt nicht bis 300°.

— $C_5H_6O_4N_4 + HNO_3$. Krystalle (aus Salpetersäure). Zersetzt sich nicht bis 300° , beginnt unterhalb 300° zu sublimieren. Sehr schwer löslich in heißer Salpetersäure. — Pikrat $C_5H_6O_4N_4 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen. Beginnt bei 260 — 270° sich zu zersetzen.

2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-nitril, Uracil-carbonsäure-(5)-nitril, 5-Cyan-uracil $C_5H_4O_4N_2 = NC \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von β -[S-Äthyl-isothioureido]- α -cyan-acrylsäure-[S-äthyl-isothioureid] (Bd. III, S. 788) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, *Am.* 42, 513). Beim Kochen von 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-nitril mit alkoh. Schwefelsäure (*J.*). — Prismen (aus Wasser). F: 295° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Uracil.

1.3(P) - Dimethyl-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), 1.3(P) - Dimethyl-uracil-carbonsäure-(5) $C_7H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N(CH_3) \\ \text{CH} \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$ (?). So formuliert in Analogie zur 3-Methyl-uracil-carbonsäure-(4) (S. 254). — *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Uracil-carbonsäure-(5) mit überschüssigem Methyljodid in Äther im Rohr auf ca. 100° (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 403). — Sehr bitter schmeckende Prismen (aus Alkohol). F: 254 — 256° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser.

1.3(P)-Diäthyl-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), 1.3(P)-Diäthyl-uracil-carbonsäure-(5) $C_9H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N(C_2H_5) \\ \text{CH} \cdot N(C_2H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$ (?). So formuliert in Analogie zur 3-Methyl-uracil-carbonsäure-(4) (S. 254). — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 404). — Prismen (aus Alkohol). F: 162° bis 163° .

5. [4.5-Dioxo-pyrazoliny]-(3)]-essigsäure $C_5H_4O_4N_2 = \begin{smallmatrix} \text{OC} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2H \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix}$

[5-Oxo-4-oximino-pyrazoliny]-(3)]-essigsäure-äthylester, 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester $C_7H_8O_4N_2 = \begin{smallmatrix} HO \cdot N : C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix}$ *B.*

Beim Einleiten von Stickoxyden in eine wäBr. Lösung von Pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester unter Kühlung (CURTIS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 340). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 114 — $115,5^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Verhalten gegen Zinkstaub und alkoh. Essigsäure: C, K. — $AgC_7H_8O_4N_2$. Ziegelrotes Pulver. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol.

[5-Oxo-4-äthylloximino-pyrazoliny]-(3)]-essigsäure-äthylester $C_9H_{12}O_4N_2 = \begin{smallmatrix} C_2H_5 \cdot O \cdot N : C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix}$ *B.* Man kocht das Silbersalz des 4-Isonitroso-pyrazolon-

(5)-essigsäure-(3)-äthylesters mit überschüssigem Äthyljodid in Äther (C, K., *J. pr.* [2] 64, 342). — Gelbe Tafelchen (aus einem Gemisch von Alkohol, Ligroin und Toluol). F: 116 — 117° . Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin.

[5-Oxo-4-p-tolyldiazono-pyrazoliny]-(3)]-essigsäure-äthylester bzw. [4-p-Toluolazo-5-oxy-pyrazoly]-(3)]-essigsäure-äthylester (4-p-Toluolazo-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester) $C_{14}H_{18}O_4N_4 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix}$

bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.*

Beim Versetzen einer wäBr. Lösung von Pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester mit p-Toluoldiazoniumsulfat und Ammoniak (CURTIS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] 64, 342). — Dunkelgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 172 — 173° . Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe, ferner in Chloroform, Aceton und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Natronlauge mit gelber Farbe. — Die alkoh. Lösung färbt Wolle gelb. — Silbersalz. Hellrot. Zersetzt sich zwischen 180° und 200° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton.

[5-Oxo-4-oximino-pyrazoliny-(3)]-essigsäure-anilid, 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-anilid $C_{11}H_{10}O_5N_4 =$
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Durch Einw.

von Anilin auf 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-azid (s. u.) in Benzol bei Zimmer-temperatur (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 348). — Braunes Pulver. Schmilzt oberhalb 165° (Zers.).

[5-Oxo-4-oximino-pyrazoliny-(3)]-essigsäure-azid, 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-azid $C_8H_4O_5N_6 =$
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von

salzsaurem Pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-hydrazid mit 2 Mol Natriumnitrit in Wasser unter starker Kühlung (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 347). — Gelbe Krystalle. F: 97—98°; verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Ziemlich schwer löslich in Benzol. Zersetzt sich sehr schnell beim Aufbewahren oder Umkrystallisieren. Gibt mit verd. Alkalien eine unbeständige tiefrote Färbung.

[1-Phenyl-5-oxo-4-(4-nitro-phenylhydrazono)-pyrazoliny-(3)]-essigsäure bzw. **[4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolyl-(3)-essigsäure]** (**[4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)]**) $C_{17}H_{13}O_6N_6 =$
$$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des nachfolgenden Äthylesters mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (Bülow, Höpfner, *B.* **34**, 85). — Gelblichrote Nadeln. F: 196° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt [4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Bd. XXIV, S. 330).

Äthylester $C_{19}H_{17}O_6N_6 =$
$$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Ent-

steht neben [4-Nitro-benzolazo]-[1-phenyl-5-oxo-pyrazoliny-(3)]-essigsäure-äthylester (s. u.) beim Kochen von [4-Nitro-benzolazo]-acetondicarbonsäure-diäthylester mit Phenylhydrazin und Alkohol (B., H., *B.* **34**, 84). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 189°. Fast unlöslich in heißem Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform; löslich in verd. Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und wird beim Versetzen mit Kaliumdichromat vorübergehend blaugrün.

6. Pyrazolon-(5 bzw. 3)-oxalylsäure-(3 bzw. 5) $C_6H_4O_4N_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Oxy-Formen.

[4-Nitro-phenylhydrazono]-[1-phenyl-5-oxo-pyrazoliny-(3)]-essigsäure bzw. **[4-Nitro-benzolazo]-[1-phenyl-5-oxo-pyrazoliny-(3)]-essigsäure** $C_{17}H_{13}O_6N_6 =$
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.

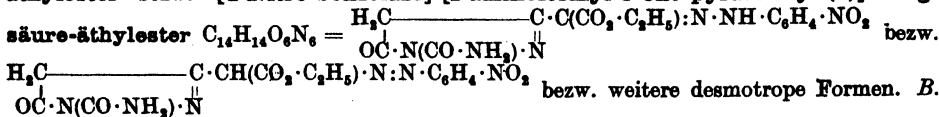
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim

Kochen des nachfolgenden Äthylesters mit überschüssiger alkoholischer Alkalilauge (Bülow, Höpfner, *B.* **34**, 87). — Grüne Nadeln (aus Eisessig). F: 205° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Soda-Lösung und sehr verd. Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Versetzen mit Kaliumdichromat rotbraun.

Äthylester $C_{19}H_{17}O_6N_6 =$
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 bzw. weitere desmotrope Formen. *B.*

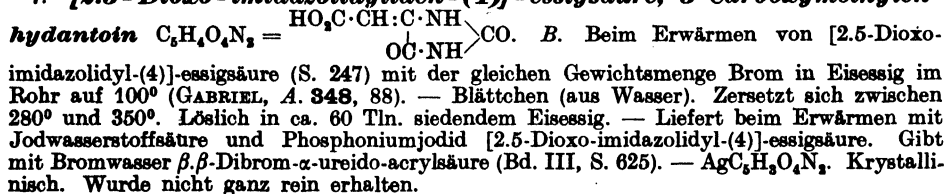
Entsteht neben [4-Nitro-benzol]-<1 azo 4>-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester] (s. o.) beim Erwärmen von [4-Nitro-benzolazo]-acetondicarbonsäure-diäthylester mit Phenylhydrazin und Eisessig auf dem Wasserbad (B., H., *B.* **34**, 86). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 224° (Zers.). Unlöslich in heißem Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig und Chloroform; leicht löslich in verd. Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

[4-Nitro-phenylhydrazono]-[1-aminoformyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäure-äthylester bezw. [4-Nitro-benzolazo]-[1-aminoformyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_6N_6 =$



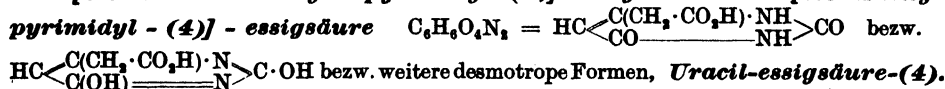
Bei 2-stdg. Kochen von [4-Nitro-benzolazo]-acetondicarbonensäure-diäthylester mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol (B., H., B. 34, 88). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 214—215°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und siedendem Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Versetzen mit Dichromat gelbgrün.

7. [2.5-Dioxo-imidazolidyliden-(4)]-essigsäure, 5-Carboxymethylenhydantoin $C_6H_4O_4N_2 =$



3. Oxo-carbonsäuren $C_6H_4O_4N_2$.

1. [2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure bezw. [2.6-Dioxy-pyrimidyl-(4)]-essigsäure $C_6H_4O_4N_2 =$



B. Beim Erwärmen von [6-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-essigsäure mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, LIDDLE, Am. Soc. 30, 1158). — Krystallisiert aus Wasser je nach der Konzentration in wasserfreien oder 1 H₂O enthaltenden Prismen. Sintert oberhalb 300°; F: 340° (Zers.). Löslich in ca. 8 Tln. siedendem und ca. 30 Tln. kaltem Wasser; ist viel schwerer löslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser [5.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dioxo-hexahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure. Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht 5-Nitro-uracil-essigsäure-(4). — $K_2C_6H_4O_4N_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Silbersalz. Amorph. Löslich in Ammoniak.

Methylester $C_7H_6O_4N_2 = N_2C_4H_2O_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)$. B. Beim Erwärmen von Uracil-essigsäure-(4) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (WHEELER, LIDDLE, Am. Soc. 30, 1159). — Prismen (aus Wasser). F: 216—218° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

Äthylester $C_8H_{10}O_4N_2 = N_2C_4H_2O_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Beim Kochen von Uracil-essigsäure-(4) mit alkoh. Salzsäure (WHEELER, LIDDLE, Am. Soc. 30, 1159). — Prismen mit 1 H₂O (aus Alkohol). F: 187—189°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

[5-Nitro-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 5-Nitro-uracil-essigsäure-(4) $C_6H_4O_6N_3 = O_2N \cdot C < \begin{array}{c} C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \\ CO \end{array} > CO$ bezw. desmotrope Formen. B.

Beim Erwärmen von Uracil-essigsäure-(4) mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, LIDDLE, Am. Soc. 30, 1160). — Würfel. F: 153° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

2. [2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure bezw. [2.4-Dioxy-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_6H_4O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C < \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ CH \cdot NH \end{array} > CO$ bezw.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C < \begin{array}{c} C(OH) \cdot N \\ CH \end{array} > C \cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, Uracil-essigsäure-(5), Thymidin- ω -carbonsäure. B. Beim Erwärmen von [4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure oder deren Äthylester mit konzentrierter wäbriger oder mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, SPEER, Am. 38, 611). — Krystall-

pulver (aus Wasser). F: 315—320° (Zers.). 100 cm³ Wasser lösen bei 30° ca. 0,4 g. — $\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2)_2 + \text{aq}$. Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser.

Äthylester $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{N}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$. B. Beim Behandeln von Uracil-essigsäure-(5) mit alkoh. Schwefelsäure (JOHNSON, SPEER, *Am.* 38, 613). — Platten (aus Alkohol). F: 204—210°.

[4-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure-amid bzw. **2-Amino-pyrimidon-(4)-essigsäure-(5)-amid** (**[4-Oxy-2-amino-pyrimidyl-(5)]-essigsäure-amid**) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{NH}$ bzw.

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{NH}_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von **[4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure-äthylester** mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170—180° (JOHNSON, SPEER, *Am.* 38, 610). — Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei 260—266° und zersetzt sich heftig bei ca. 280°.

3. 2,6-Dioxy-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4) bzw. **2,6-Dioxy-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{OH}) = \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope

Formen, **Thymin-carbonsäure-(4)**. B. Beim Erwärmen von 6-Oxy-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, *J. biol. Chem.* 3, 304). — Krystallisiert aus Wasser je nach den Bedingungen in wasserfreien oder 1 H₂O enthaltenden Prismen. Zersetzt sich bei 328—330°. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser bei Zimmertemperatur 5-Brom-4-oxy-2,6-dioxy-5-methyl-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4); beim Erhitzen mit Bromwasser auf 150° tritt völlige Zersetzung unter Bildung von Bromoform ein. — $\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen. — $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Prismen. Unlöslich in Wasser. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Krystalle.

6-Oxo-2-methylimino-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4) bzw. **2-Methylamino-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)** (**6-Oxy-2-methylamino-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)**) $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$

bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) mit 33%iger Methylamin-Lösung auf 140—150° (JOHNSON, MACKENZIE, *Am.* 42, 369). — Krystalle (aus Wasser). F: 270° bis 280° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 + \text{HCl}$. Prismen. Zersetzt sich bei 276—283°. — Salz des Methylamins $\text{CH}_5\text{N} + \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich heftig bei 274°.

2,6-Dioxy-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester, Thymin-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von Thymin-carbonsäure-(4) mit alkoh. Schwefelsäure (JOHNSON, *J. biol. Chem.* 3, 306). Beim Kochen von 6-Oxy-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester mit alkoh. Salzsäure (J.). — Prismen (aus Wasser). F: 255°.

4. [2,6-Dioxy-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure bzw. **[2,6-Dioxy-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure** $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 =$

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{OH}) = \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. weitere

desmotrope Formen, **4-Methyl-uracil-essigsäure-(5)**. B. Beim Kochen von **[6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure** mit konz. Salzsäure (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 664). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei ca. 329° und zersetzt sich heftig bei 340°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol; 100 cm³ Wasser lösen bei 25° 0,09 g. — $\text{KC}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{AgC}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_4$. Amorph. Unlöslich in siedendem Wasser. — $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Prismen. — $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Platten oder Prismen (aus Wasser).

[6-Oxo-2-imino-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure bzw. **2-Amino-4-methyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(5)** (**[6-Oxy-2-amino-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure**) $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{NH}$ bzw.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(CH_3) \cdot N \\ \text{CO} \text{---} NH \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure mit alkoh. Ammoniak auf $170\text{--}180^\circ$ (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 668). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 322° .

[2,6-Diimino-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure bzw. [2,6-Diamino-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_7H_{10}O_4N_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(CH_3) \cdot NH \\ C:(NH) \cdot NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(CH_3) \cdot N \\ \text{C}(NH_2):N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf $167\text{--}180^\circ$ (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 670). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 279° bis 280° (Zers.). Löslich in Säuren und Alkalilaugen.

[2,6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure-methylester, 4-Methyl-uracil-essigsäure-(5)-methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(CH_3) \cdot NH \\ \text{CO} \text{---} NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Veresterung der freien Säure (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 667). — Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei $280\text{--}282^\circ$.

[2,6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure-äthylester, 4-Methyl-uracil-essigsäure-(5)-äthylester $C_9H_{12}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(CH_3) \cdot NH \\ \text{CO} \text{---} NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Verestern von [2,6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 667). Entsteht als Nebenprodukt beim Kochen von [6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure mit alkoh. Schwefelsäure (J., H.). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: $221\text{--}222^\circ$.

5. 3-Methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4) $C_9H_{10}O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CO \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix} > C \text{---} C \cdot CH_3.$

1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester (?) $C_{16}H_{18}O_4N_2 =$
 $(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2)(CH_3 \cdot CO)C \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von α,α -Diacetyl-bernsteinsäure-diäthylester(?) (Bd. III, S. 843) und Phenylhydrazin (v. MEYER, FRIESSNER, *J. pr.* [2] 65, 533). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 79° .

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

Oxo-carbonsäuren $C_8H_8O_4N_2$.

1. α -Oxo- β -[5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-buttersäure $C_8H_8O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot CO \cdot C(CH_3) : C \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot NH \cdot N \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3.$

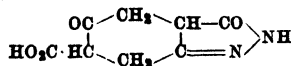
α -Oximino- β -[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_4N_3 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3) : C \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3.$ *B.* Aus β -[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-crotonsäure-äthylester oder β -[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-buttersäure-äthylester (S. 222) bei der Einw. von Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (STOLLÉ, *B.* 38, 3028). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: ca. 198° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilaugen. — $AgC_{16}H_{16}O_4N_3 + AgNO_3$. Gelblich.

2. β -Oxo- α -[5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-buttersäure $C_8H_8O_4N_2 =$
 $HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3) : C \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot NH \cdot N \\ \text{OC} \cdot NH \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3.$

β -Phenylhydrazono- α -[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-buttersäure-äthylester $C_{21}H_{21}O_5N_4 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3) : C \begin{smallmatrix} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3.$ *B.* Aus Diacetyl-fumarsäure-diäthylester (Bd. III, S. 849) durch Einw. von Phenylhydrazin

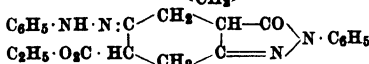
(PAAL, HÄRTEL, *B.* 30, 1994; P., Privatmitteilung). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

3. **3.5 - Dioxo - 3.4.5.6.7.9 - hexahydro - indazol - carbonsäure-(6)** $C_9H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel.



2 - Phenyl - 3 - oxo - 5 - phenylhydrazono -

3.4.5.6.7.9 - hexahydro - indazol - carbonsäure-(6) - äthylester $C_{22}H_{22}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.*

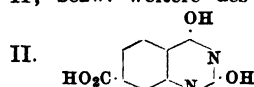
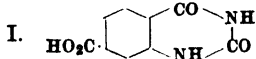


Durch Erhitzen von 1 Mol Succinylobernsteinsäure-diäthylester mit 2 Mol Phenylhydrazin in Toluol unter Zusatz von Essigsäure (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2055; vgl. K., *A.* 238, 142). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 211—212° (K., B.). Unlöslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Alkalilaugen mit gelber, in Säuren mit schwach rosa Farbe (K., B.). — In saurer Lösung leicht oxydierbar (K., B.).

d) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_4 N_2$.

1. **2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolin-carbonsäure-(7)** bzw. **2.4-Dioxy-chinazolin - carbonsäure - (7)** $C_9H_5O_4N_3$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4-Dioxo-

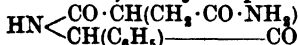
7 - methyl - tetrahydrochinazolin durch Kochen mit Permanganat in alkal. Lösung (NIEMENTOWSKI, *B.* 29, 1357). —



Gelbliche, amorphe Masse. Zersetzt sich bei ca. 405°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, unlöslich in Säuren. Zeigt in verdünnter ammoniakalischer Lösung bläuliche Fluoreszenz. — Silbersalz. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser.

2. **[3.6 - Dioxo - 5 - phenyl - piperazyl - (2)] - essigsäure, Lactam der Phenylglycyl-asparaginsäure, Anhydro-phenylglycyl-asparaginsäure** $C_{13}H_{13}O_4N_3 = \text{HN} \langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{H}) \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \rangle \text{CO} \cdot \text{NH}$.

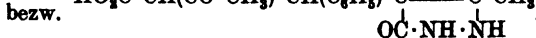
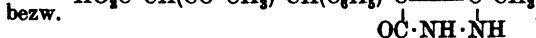
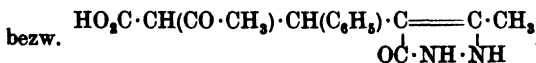
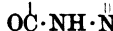
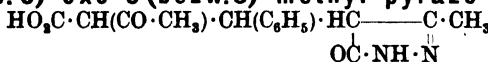
Amid, Anhydro-phenylglycyl-asparagin $C_{13}H_{13}O_3N_3 =$



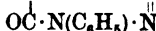
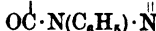
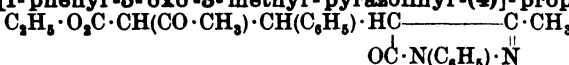
B. Aus Phenylbromacetyl-[l-asparaginsäure]-diäthylester (Bd. IX, S. 453) durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *A.* 340, 203). — Stäbchen (aus Wasser). F: 271° (korr.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Optisch inaktiv.

e) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-14} O_4 N_2$.

1. **β - Phenyl - α - acetyl - β - [5 (bzw. 3) - oxo - 3 (bzw. 5) - methyl - pyrazol - inyl - (4)] - propionsäure** $C_{15}H_{15}O_4N_3 =$



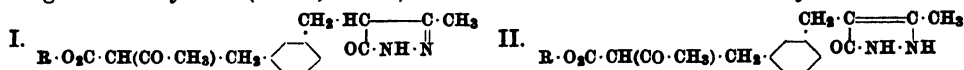
β - Phenyl - α - acetyl - β - [1 - phenyl - 5 - oxo - 3 - methyl - pyrazol inyl - (4)] - propionsäure - äthylester $C_{23}H_{24}O_4N_3 =$



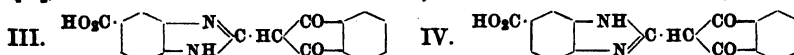
bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) durch Kondensation mit Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* 36, 2126). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Kondensation mit Benzalacetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Diäthylamin (K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Unlöslich in kalter Alkalilauge. — Zerfällt beim Erwärmen auf 170—175° in Acetessigester und 1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5).

2. Verbindung $C_{16}H_{18}O_4N_2$, Formel I bezw. II ($R = H$).

Äthylester $C_{18}H_{22}O_4N_2$, Formel I bezw. II ($R = C_2H_5$). B. Aus m-Xylylen-bis-acetessigsäure-diäthylester (Bd. X, S. 905) durch Erwärmen mit Semicarbazidhydrochlorid und



Kaliumacetat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (SOLONINA, *Ж.* 36, 1238; *C.* 1905 I, 343). — Krystalle (aus Wasser). F: 230° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4N_2$.**2 - [1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)] - benzimidazol-carbonsäure - (5 bezw. 6) $C_{17}H_{10}O_4N_2$, Formel III bezw. IV.** B. Aus 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 bezw. 6) durch

Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 280—300° (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* 273, 320). — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie 5 (bezw. 6)-Methyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-benzimidazol. Starke Säure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.**a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5N_2$.**

β -Oxo- β' -hydrazid-adipinsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5N_2 = \begin{matrix} HN \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ HN \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ Zur Formulierung als β, β' -Dioxo-adipinsäure-diäthylester-monohydraton vgl. die Bd. XXIII, S. 1 Anm. 1 zitierte Literatur. — B. Aus β, β' -Dioxo-adipinsäure-diäthylester bei der Einw. von Hydrazin in wäbr. Lösung (v. ROTHENBURG, *B.* 26, 870). — Braungelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 93°. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Hydrazin abgespalten.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5N_2$.**1. Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_5N_2$.**

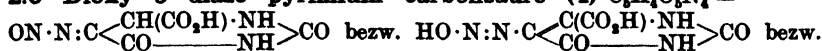
1. **2.5.6-Trioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4)** bezw. **5-Oxy-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Oxy-uracil-carbonsäure-(4)** $C_5H_4O_5N_2 = OC \cdot \begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{matrix} \cdot CO$ bezw. $HO \cdot C \cdot \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{matrix} \cdot CO$ bezw. weitere desmotrope Formen.

2.6-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) bezw. **2.6-Dioxo-5-amino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Amino-uracil-carbonsäure-(4)** $C_5H_4O_5N_2 = HN \cdot C \cdot \begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{matrix} \cdot CO$ bezw. $H_2N \cdot C \cdot \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{matrix} \cdot CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 5-Nitro-uracil-carbonsäure-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür in alkal. Lösung (BEHREND, *A.* 240, 20) oder, in geringer Menge, durch Reduktion mit Zinn und 25%iger Salzsäure (KÖHLER, *A.* 236, 41). Aus 5-Amino-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 265) beim Erhitzen mit Kalilauge (K., *A.* 236, 42). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (K.). — Gibt beim Erhitzen auf 150—160° 5-Amino-uracil (K.). Liefert bei der Einw. von 2 Mol Brom in wäbr. Lösung die Verbindung $C_5H_4O_4N_4Br$

(s. u.) (B., ROOSEN, A. 251, 247). — $\text{KC}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln (aus Wasser) (B.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{AgC}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3$. Graue Krystalle. Unlöslich in Wasser (K.). — $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Amorph. Ziemlich schwer löslich in Wasser (K.). — $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (K.).

Verbindung $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$. B. Aus 5-Amino-uracil-carbonsäure-(4) bei der Einw. von 2 Mol Brom in wäßr. Lösung (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 247). — Bernstein gelbe Prismen. Zersetzt sich gegen 160° . Leicht löslich in Wasser.

2.6-Dioxo-5-nitrosimino-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) bzw. **2.6-Dioxo-5-diazo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)**, **5-Diazo-uracil-carbonsäure-(4)** bzw. **2.6-Dioxy-5-diazo-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_4 =$



2.6-Dioxo-5-hydrasono-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) bzw. **2.6-Dioxo-5-hydrazino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)**, **5-Hydrazino-uracil-carbonsäure-(4)** $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}:\text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{NH} \end{array} > \text{CO} \text{ bzw.}$

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{HN}\cdot\text{C} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{NH} \end{array} > \text{CO} \text{ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 5-Diazo-uracil-carbonsäure-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei } 0^\circ \text{ (BEHREND, ERNERT, A. 258, 353). — Krystallkrusten (aus 8\%iger Salzsäure). Zersetzt sich bei } 120^\circ. \text{ Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser.}$

2.5.6-Trioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester (5-Oxy-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_3 = \text{OC} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{NH} \end{array} > \text{CO} \text{ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Nitro-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester durch Kochen mit Zinn und Salzsäure, neben geringen Mengen 5-Amino-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester (KÖHLER, A. 236, 48). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: } 260^\circ \text{ (Zers.).}$

2.6-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester (5-Amino-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3 = \text{HN}:\text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{NH} \end{array} > \text{CO} \text{ bzw. desmotrope Formen. B. Durch Reduktion von 5-Nitro-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester mit Zinn und Salzsäure in der Kälte, neben geringen Mengen 5-Oxy-uracil-carbonsäure-(4)-äthylester (KÖHLER, A. 236, 45). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: } 260^\circ \text{ (Zers.). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.}$

1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) (1.3-Dimethyl-5-amino-uracil-carbonsäure-(4)) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3 = \text{HN}:\text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{CO} \text{ bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BEYTHIEN, A. 389 [1912], 214, 216. — B. Aus 1.3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd (S. 255) durch Reduktion mit Zinn und 25\%iger Salzsäure bei Kühlung mit Wasser (HUFSCMIDT, A. 343, 174). — Krystalle (aus Alkohol). F: } 215^\circ \text{ (H.). Leicht löslich in Wasser und Salzsäure, sehr leicht in Kalilauge (H.). — Entwickelt beim Erwärmen mit Kalilauge Ammoniak (H.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt } 162\text{—}172^\circ \text{ (H.). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (H.).}$

2. 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(5), Barbitursäure-carbonsäure-(5) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_3 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{array} > \text{CO} \text{ bzw. desmotrope Formen.}$

Amid (Malobiursäure) $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{array} > \text{CO}$. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, B. 56 [1923], 1579. — B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von Barbitursäure mit überschüssigem Harnstoff auf $150\text{—}170^\circ$ (BAEYER, A. 135, 312). Aus Cyanuromalsäure (Bd. XXIV, S. 468) durch Kochen mit Salzsäure (NENCKI, B. 5, 888). — Nadeln (N.). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Wasser 5.5-Dibrom-barbitursäure (N.). Gibt beim Kochen mit konz. Salpetersäure Dilitursäure (Bd. XXIV, S. 474) (B.; N.). — Ammoniumsalz. Krystalle (N.). — $\text{KC}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Löslich in ca. 6 Tln. heißem Wasser (N.).

3. 5 (bezw. 3)-Oxo-pyrazolin-dicarbonssäure-(3.4 bezw. 4.5), Pyrazolon-(5 bezw. 3)-dicarbonssäure-(3.4 bezw. 4.5) $C_6H_4O_5N_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{HC}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{OC}\cdot\text{NH}\cdot\text{N} \end{array}$$

bezw. $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}=\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.
 $\text{OC}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}$

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-dicarbonssäure-(3.4)-methylester-(4) $C_{13}H_{10}O_5N_2 =$
 $\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{HC}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. B. Aus β -[β -Phenyl-hydrazino]- α,α' -dicarbomethoxy-
 $\text{OC}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}$ tricarballysäure-trimethylester (Bd. XV, S. 335) beim Behandeln mit verd. Kalilauge oder
beim Kochen mit Soda-Lösung (RUHEMANN, Soc. 91, 1363). — Prismen (aus verd. Alkohol).
F: 201—202° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Leicht
löslich in Soda-Lösung und Ammoniak. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge
1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tiefe
rote Färbung.

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-dicarbonssäure-(3.4)-methylester-(3 oder 4)-phenyl-
hydrazid-(4 oder 3) $C_{18}H_{16}O_4N_4 =$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{HC}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3 \\ \text{OC}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N} \end{array}$ oder
 $\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{HC}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Das Phenylhydrazinsalz entsteht beim
 $\text{OC}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}$

Erwärmen von α,γ -Dicarboxy-aconitsäure-pentamethylester mit Phenylhydrazin auf dem
Wasserbad (RUHEMANN, Soc. 91, 1364). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen
dunkel; ist bis 250° nicht geschmolzen. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. —
Phenylhydrazinsalz $C_{18}H_{16}O_4N_4 + C_6H_5N_2$. F: 224° (Zers.). Wird bei längerem Auf-
bewahren gelb.

4. 4-Oxo-pyrazolin-dicarbonssäure-(3.5) $C_6H_4O_5N_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{OC}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{HC}\cdot\text{NH}\cdot\text{N} \end{array}$$

ist desmotrop mit 4-Oxy-pyrazol-dicarbonssäure-(3.5), S. 201.

5. 5 (bezw. 4)-Oxo- Δ^2 -imidazolin-dicarbonssäure-(2.4 bezw. 2.5), Imid-
azolon-(5 bezw. 4)-dicarbonssäure-(2.4 bezw. 2.5) $C_6H_4O_5N_2 =$
 $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{HC}\text{---}\text{N}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ bezw. $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{HC}\cdot\text{NH}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.
 $\text{OC}\cdot\text{NH}\text{---}\text{N}$ $\text{OC}\text{---}\text{N}$

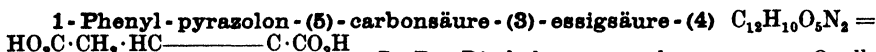
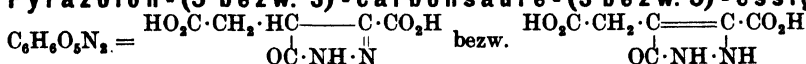
1-Methyl-4-methylimino- Δ^2 -imidazolin-dicarbonssäure-(2.5)-[methyl-carboxy-
amid]-(5) bezw. 1-Methyl-4-methylamino-imidazol-dicarbonssäure-(2.5)-[methyl-
carboxy-amid]-(5) $C_8H_{11}O_5N_4 =$ $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{HC}\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{C}\text{---}\text{N} \end{array}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ bezw.
 $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)$

$\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\text{---}\text{N}\text{---}\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Kaffeidin-dicarbonssäure-(2.7). Ist auf Grund
der Arbeit von BILTZ, RAKETT (B. 61 [1928], 1410) als 1-Methyl-4-[methyl-carboxy-
amino]-imidazol-dicarbonssäure-(2.5)-methylamid-(5), Kaffeidin-dicarbonssäure-(2.8) (Syst.
No. 3776) zu formulieren.

6. 2-Oxo- Δ^3 (oder Δ^4)-imidazolin-dicarbonssäure-(4.5), Δ^3 (oder Δ^4)-Imid-
azolon-(2)-dicarbonssäure-(4.5) $C_6H_4O_5N_2 =$
 $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}=\text{N}\text{---}\text{CO}$ oder $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}\text{---}\text{CO}$.
 $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{HC}\cdot\text{NH}\text{---}\text{CO}$ oder $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}\text{---}\text{CO}$.

Diäthylester $C_8H_{11}O_5N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}=\text{N} \\ \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{HC}\cdot\text{NH} \end{array}\text{---}\text{CO}$ oder $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH} \\ \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH} \end{array}\text{---}\text{CO}$. Das
Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 59).
— B. Aus 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonssäure-(4.5)-diäthylester oder aus 4.5-Diäthoxy-
imidazolidon-(2)-dicarbonssäure-(4.5)-diäthylester durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid
im Rohr zuerst auf 60°, dann auf 100° und Eingießen des mit Chloroform aufgenommenen
Reaktionsgemisches in absol. Alkohol (G., A., A. 306, 56). — Krystalle (aus Wasser),
Nadeln (aus Aceton). F: 200°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem
Wasser, schwer löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in Äther.

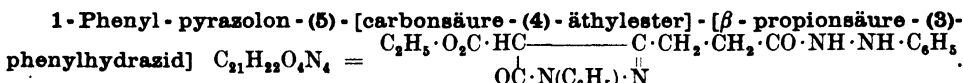
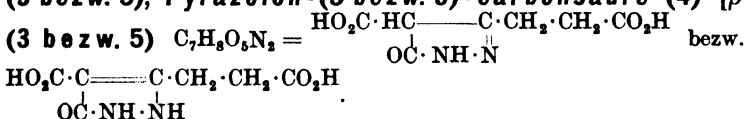
2. 5(bzw. 3)-Oxo-pyrazolin-carbonsäure-(3 bzw. 5)-essigsäure-(4), Pyrazolon-(5 bzw. 3)-carbonsäure-(3 bzw. 5)-essigsäure-(4)



$\text{OC}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}$. *B.* Der Diäthylester entsteht, wenn man Oxalbernsteinsäuretriäthylester mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin behandelt und das entstandene harzige Hydrazon auf 150—170° erhitzt oder mit Eisessig kocht; beim Verseifen des Esters mit alkoh. Kalilauge erhält man die Säure (WISLIZENUS, *B.* 22, 888). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 228—229°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine dunkelviolette Färbung.

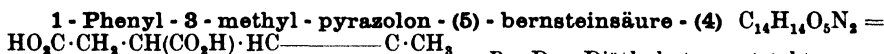
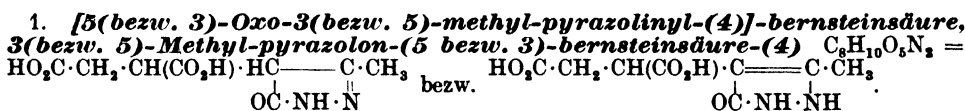
Diäthylester $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{C}_3\text{HO}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128—130° (WISLIZENUS, *B.* 22, 888). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilauge und rauchender Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine violette Färbung.

3. 5(bzw. 3)-Oxo-pyrazolin-carbonsäure-(4)-[β-propionsäure]-(3 bzw. 5), Pyrazolon-(5 bzw. 3)-carbonsäure-(4)-[β-propionsäure]-(3 bzw. 5)



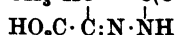
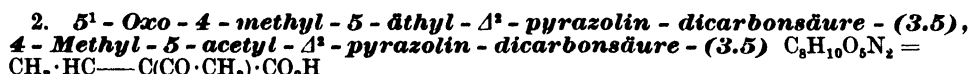
Zur Konstitution vgl. SCHEIBER, *B.* 44 [1911], 2422 Anm. 3; v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* 51 [1918], 1112. — *B.* Aus Succinylmalonsäure-diäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig unter Kühlung (SCHEIBER, *B.* 42, 1321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177°. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine violette Färbung.

4. Oxo-carbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$.



$\text{OC}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus α-Acetyltricarbaldehyd-triäthylester (Bd. III, S. 856) durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad; man erhält die Säure durch Kochen des Diäthylesters mit 10%iger Schwefelsäure (EMERY, *B.* 23, 3758). — Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). F: 210—212°.

Diäthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdot[\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5]$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Sirup (EMERY, *B.* 23, 3758).



Dimethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$. *B.* Bei längerem Aufbewahren eines Gemisches aus (nicht näher beschriebenem) α-Äthyliden-acetessigsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 30—60° (BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* 35, 789). — Krystalle (aus Äther). F: 85°. — Liefert beim Erhitzen Isodehydracetsäure-methylester (Bd. XVIII, S. 410).

5. α -[2-Oxo- Δ^4 -imidazoliny]-(4)]-pentan- β,γ -dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_5N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{HC} \cdot \text{NH}}{\underset{\text{HC} \cdot \text{NH}}{\text{C}}} \cdot \text{CO}.$

α -[1-Methyl-2-oxo- Δ^4 -imidazoliny]-(4)]-pentan- β,γ -dicarbonsäure, Isopilcarpoe-
 säure $C_{11}H_{16}O_5N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{HC} \cdot \text{N}(CH_3)}{\underset{\text{HC} \cdot \text{N}(CH_3)}{\text{C}}} \cdot \text{CO}.$ B. Aus der Ver-
 bindung $C_{11}H_{14}O_4N_2$ (s. u.) durch Erhitzen auf 200—210° und nachfolgendes Lösen in warmem
 Wasser (PINNER, B. 38, 1511, 1520). — Nadeln (aus Wasser). F: 150°. Leicht löslich in
 warmem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

α -[3-Methyl-2-oxo- Δ^4 -imidazoliny]-(4)]-pentan- β,γ -dicarbonsäure, Pillocarpoe-
 säure $C_{11}H_{16}O_5N_2 =$
 $HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{HC}}{\underset{\text{HC}}{\text{C}}} \cdot \text{N}(CH_3) \cdot \text{CO}.$ B. Durch Oxydation
 von Pilocarpin (Syst. No. 4546) mit heißer Chromschwefelsäure (PINNER, KOHLHAMMER,
 B. 33, 2363; P., SCHWARZ, B. 35, 208; P., B. 38, 1519). — Amorph, enthält 1 H₂O (P., K.,
 B. 33, 2363). Schmilzt unterhalb 100° (P., K., B. 33, 2363). Sehr leicht löslich in Wasser,
 schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (P., K., B. 33, 2363). — Liefert bei der Oxydation
 mit Permanganat-Lösung aktive α -Äthyl-tricarbaldehydsäure (Bd. II, S. 826) (P., K., B. 34,
 734; P.). Beim Eindampfen der wäBr. Lösung auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung
 $C_{11}H_{14}O_4N_2$ (s. u.) (P.). — $BaC_{11}H_{14}O_4N_2$. Amorph. Etwas hygroskopisch (P., K., B. 33,
 2363; P.). — $BaC_{11}H_{14}O_5N_2 + 2H_2O$ (P., SCH.) — Über weitere Salze vgl. P.

Verbindung $C_{11}H_{14}O_4N_2$. Zur Konstitution vgl. PINNER, B. 38, 1511. — B. Beim
 Eindampfen einer wäBr. Lösung von Pillocarpoesäure auf dem Wasserbad (P., B. 38, 1519). —
 Krystalle (aus verd. Alkohol + Äther). F: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Geht
 beim Erhitzen auf 200—210° und nachfolgendes Lösen in warmem Wasser in Isopilo-
 carpoesäure über. Beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure entsteht Isopilcarpoesäure-
 diäthylester.

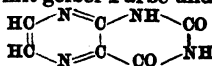
Isopilcarpoesäure-diäthylester $C_{15}H_{24}O_5N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{HC} \cdot \text{N}(CH_3)}{\underset{\text{HC} \cdot \text{N}(CH_3)}{\text{C}}} \cdot \text{CO}.$ B. Aus Isopilcarpoesäure oder
 aus der Verbindung $C_{11}H_{14}O_4N_2$ (s. o.) durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure oder durch
 Erhitzen mit Äthylbromid und Kaliumhydroxyd auf 100° (PINNER, B. 38, 1511, 1521). —
 Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther. — $C_{15}H_{24}O_5N_2 + HCl$. Leicht zerfließliche
 Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{15}H_{24}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$.
 Blättchen. F: 200°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Isopilcarpoesäure - diäthylester - hydroxyäthylat $C_{17}H_{30}O_6N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{HC} \cdot \text{N}(CH_3)(C_2H_5)(OH)}{\underset{\text{HC} \cdot \text{N}(CH_3)(C_2H_5)(OH)}{\text{C}}} \cdot \text{CO}.$ B. Das Bromid entsteht
 aus der Verbindung $C_{11}H_{14}O_4N_2$ (s. o.) durch Erhitzen mit Äthylbromid und Kaliumhydroxyd
 auf 100° (PINNER, B. 38, 1521). — Bromid. Öl. Unlöslich in Äther. — $2C_{17}H_{30}O_6N_2 \cdot Br +$
 $PtCl_4$. F: 107°; zersetzt sich bei 190°.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5N_2$.

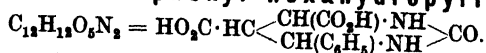
1. 3-Oxo-dihydropyrazin-dicarbonsäure-(2.5 oder 2.6) $C_6H_4O_5N_2 =$
 $HN \cdot \overset{\text{CO} \cdot \text{C}(CO_2H)}{\underset{\text{C}(CO_2H) \cdot \text{CH}}{\text{C}}} \cdot N$ oder $HN \cdot \overset{\text{CO} \cdot \text{C}(CO_2H)}{\underset{\text{CH} \cdot \text{C}(CO_2H)}{\text{C}}} \cdot N.$

3-[Aminoformyl-imino]-dihydropyrazin-dicarbonsäure-(2.5 oder 2.6) $C_7H_6O_5N_4 =$
 $HN \cdot \overset{\text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}(CO_2H)}{\underset{\text{CH}}{\text{C}}} \cdot N$ oder $HN \cdot \overset{\text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}(CO_2H)}{\underset{\text{CH} = \text{C}(CO_2H)}{\text{C}}} \cdot N$ bzw. desmotrope
 Formen. B. Aus dem Calcium- oder Bariumsalz der 6-[Aminoformyl-imino]-dihydropyrazin-
 tricarbonylsäure-(2.3.5) (S. 274) durch Erhitzen mit ca. 6%iger Salzsäure auf 190° (KÜHLING,
 B. 28, 1968). — Krystallpulver. F: 284° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser,
 unlöslich in Äther. Löslich in Alkalilösungen und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe und
 schwach blauer Fluorescenz. — Liefert beim Erhitzen auf 320° das
 Lactam der 3-Ureido-pyrazin-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende For-
 mel; Syst. No. 4139). — $Ba(C_7H_5O_5N_4)_2$. Krystallpulver.



d) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_5 N_2$.

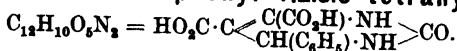
2-Oxo-6-phenyl-hexahydropyrimidin-dicarbonsäure-(4.5)



Monoäthylester $C_{14}H_{12}O_5N_2 = N_2C_4H_5O(C_6H_5)(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus 2-Oxo-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-dicarbonsäure-(4.5)-monoäthylester durch Reduktion mit Natriumamalgam in Soda-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (BIGNELLI, G. 23 I, 402). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224—225°.

e) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-14} O_5 N_2$.

1. 2-Oxo-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-dicarbonsäure-(4.5)



Monoäthylester $C_{14}H_{12}O_5N_2 = N_2C_4H_5O(C_6H_5)(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Aus 2-Oxo-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester oder 4-Oxy-2-oxo-6-phenyl-hexahydropyrimidin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester bei der Einw. von Kalilauge (BIGNELLI, G. 23 I, 400). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 232°. Aus konz. Lösungen scheiden sich schwerer lösliche Nadeln aus, die sich bei 239—240° zersetzen und bei raschem Erhitzen mit wenig Alkohol in die leichter löslichen Prismen umlagern. — $AgC_{14}H_{12}O_5N_2$. Krystalle. Färbt sich von 160° an gelb, dann schwärzlich; F: ca. 217° (Zers.).

Diäthylester $C_{16}H_{14}O_5N_2 = N_2C_4H_5O(C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Erhitzen von Oxal-essigester mit Harnstoff und Benzaldehyd in Alkohol, neben 4-Oxy-2-oxo-6-phenyl-hexahydropyrimidin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (BIGNELLI, G. 23 I, 396, 398). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (RIVA). F: 176—177° bzw. 179—179,5°. Unlöslich in Säuren und Alkalicarbonat-Lösungen in der Kälte, löslich in verd. Kalilauge.

2. 5¹-Oxo-5-äthyl-4-phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Phenyl-5-acetyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{13}H_{12}O_5N_2 =$ 

4-Phenyl-5-acetyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester $C_{15}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{C}(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot N \cdot NH \end{array}$. B. Aus α -Benzal-acetessigsäure-methylester (nicht näher beschriebenes Öl) durch Erwärmen mit Diazoessigsäure-methylester auf 45—60° (BUCHNER, SCHRÖDER, B. 35, 785). — Krystalle (aus Äther). F: 103°.

Phenylhydrazon $C_{21}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{C}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot N \cdot NH \end{array}$. Gelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 155—157° (BUCHNER, SCHRÖDER, B. 35, 785).

4-Phenyl-5-acetyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{17}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{C}(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot N \cdot NH \end{array}$. B. Durch Erwärmen von α -Benzal-acetessigsäure-äthylester mit Diazoessigester bis auf 75° (BUCHNER, PAPENDIECK, B. 26, 221; B., SCHRÖDER, B. 35, 782). — Nadeln (aus Ligroin). F: 76° (B., P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (B., P.). — Geht beim Erhitzen bis auf 230° in Kohlendioxyd-Atmosphäre in 6-Methyl-4-phenyl-pyron-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester über (B., SCH.). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (B., SCH.). Bei der Behandlung mit Natronlauge entsteht 4-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) vom Schmelzpunkt 159° (B., DESSAUER, B. 26, 260 Anm. 1; B., P.).

Phenylhydrazon $C_{23}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{C}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot C \cdot N \cdot NH \end{array}$. Existiert in zwei Formen: Nadeln (aus Alkohol); F: 135—136° und Blättchen (aus Äther + Ligroin); F: 110—111° (BUCHNER, PAPENDIECK, B. 26, 222). Beide Formen lassen sich ineinander überführen, indem man das für die andere Form charakteristische Lösungsmittel zum Umkrystallisieren verwendet.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5N_2$.

5(bzw. 3)-Benzoyl-pyrazol-dicarbonssäure-(3.4 bzw. 4.5). $C_{15}H_9O_5N_2 =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C \cdot C = C \cdot CO_2H$. B. Aus 4-Methyl-5(bzw. 3)-
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot N$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot N \cdot NH$
 benzoyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5) oder aus 4-Methyl-3(bzw. 5)-acetyl-5(bzw. 3)-ben-
 zoyl-pyrazol durch Oxydation mit Permanganat in warmer alkalischer Lösung (WOLFF, A.
 325, 189, 190). — Prismen (aus Eisessig). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich
 schwer in Äther und Wasser.

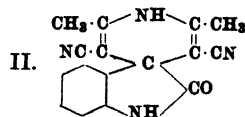
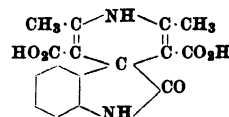
g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5N_2$.

Oxo-carbonsäure $C_{16}H_{14}O_5N_2$,

Formel I.

Dinitril $C_{16}H_{12}ON_4$, Formel II. I.

Diese Konstitution kommt vielleicht
 der Verbindung $C_{16}H_{12}ON_4$, Bd. XXI,
 S. 437, zu.



4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6N_2$.

**3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5), Lactam der Asparagyl-
 asparaginsäure $C_8H_{10}O_6N_2 = HN < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \\ CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$.** B. Der Dimethylester
 entsteht aus l-Asparaginsäuredimethylester bei 3-tägigem Erhitzen im Rohr auf 100°; man
 erhält die Säure aus dem Dimethylester durch Verseifen mit Natronlauge (E. FISCHER,
 KOENIGS, B. 40, 2059). — Tafeln oder Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich
 bei ca. 300° (F., K.). Schwer löslich in Wasser (F., K.). Liefert bei der Einw. von Barytwasser
 Asparagylasparaginsäure (s. u.) (F., K.; vgl. RAVENNA, G. 51 II [1921], 281; R. A. L. [5]
 30 II [1921], 425).

Asparagylasparaginsäure $C_8H_{10}O_7N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot$
 $CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, KOENIGS, B. 40, 2049; RAVENNA, G. 51 II
 [1921], 281; R. A. L. [5] 30 II [1921], 425. — B. Aus 3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)
 bei der Einw. von Barytwasser (F., K., B. 40, 2060). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei
 ca. 120° (F., K.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (F., K.).

3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-dimethylester $C_{10}H_{14}O_6N_2 =$
 $HN < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \\ CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$. B. s. o. bei der Säure. — Nadeln oder Prismen (aus
 Wasser). F: ca. 248° (korr.; Zers.) (E. FISCHER, KOENIGS, B. 40, 2059). Schwer löslich in
 kaltem Wasser.

3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{18}O_6N_2 =$
 $HN < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \\ CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$. B. Aus l-Asparaginsäurediäthylester bei der Destillation
 unter stark vermindertem Druck oder besser durch Kochen mit Zinkchlorid bei 15 mm Druck
 (E. FISCHER, KOENIGS, B. 37, 4601). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 179—180°
 (korr.). Leicht löslich in Eisessig, warmem Wasser und warmem Alkohol, fast unlöslich in
 Äther. Dreht in Eisessig-Lösung die Ebene des polarisierten Lichts nach links. — Liefert
 beim Kochen mit Alkalilauge oder Barytwasser Asparaginsäure.

3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diamid $C_8H_{12}O_6N_4 =$
 $HN < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \\ CH(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$.

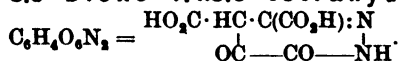
a) Opt.-akt. (?) 3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diamid. B. Aus l-Aspara-
 ginsäurediäthylester oder aus 3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diäthylester beim Be-
 handeln mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, KOENIGS,
 B. 37, 4599, 4603). — Krystalle (aus Wasser).

b) Inakt. 3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diamid. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4586. — *B.* Aus dl-Brombernsteinsäurediäthylester durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 105—110° (KOERNER, MENOZZI, *G.* **17**, 173). Aus l-Bromsuccinamidsäure oder aus Fumaramidsäure durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150—160° (PRUTTI, *B.* **29**, 2069; *G.* **27** I, 145). Aus Fumarsäurediäthylester oder Maleinsäurediäthylester durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 105—110° (K., M., *G.* **17**, 227, 230). Aus dem bei der Veresterung von inakt. Asparaginsäure erhaltenen Rohprodukt durch Einw. von alkoh. Ammoniak (P., *G.* **18**, 473). — Nadeln (aus Wasser). F: 275° (Zers.) (P., *G.* **18**, 473). Unlöslich in Alkohol und Äther (P., *G.* **18**, 473). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° ein Gemisch gleicher Mengen l- und d-Asparagin (K., M., *G.* **17**, 175, 229; vgl. P., *B.* **29**, 2070; *G.* **27** I, 146). Durch Kochen mit Barytwasser erhält man dl-Asparaginsäure (K., M., *G.* **17**, 174).

1.4-Dimethyl-3.6-dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diamid $C_{10}H_{16}O_4N_4 = CH_3 \cdot N < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2) \\ CH(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4586. — *B.* Aus N-Methyl-dl-asparaginsäurediäthylester durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (KOERNER, MENOZZI, *G.* **19**, 427). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 235° (K., M.). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser N-Methyl-dl-asparaginsäure (K., M.).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6N_2$.

5.6-Dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonssäure-(3.4)

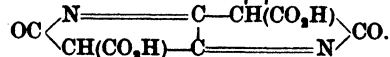


1-Phenyl-5.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonssäure-(3.4)-diamid bzw. 1-Phenyl-5-oxy-pyridazon-(6)-dicarbonssäure-(3.4)-diamid $C_{15}H_{10}O_6N_4 = H_2N \cdot CO \cdot HC \cdot C(CO \cdot NH_2) : N$ bzw. $H_2N \cdot CO \cdot C \cdot C(CO \cdot NH_2) : N$

$$\begin{array}{c} OC \quad \quad \quad CO \quad \quad \quad N \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad | \end{array}$$
 bzw. $\begin{array}{c} HO \cdot C \quad \quad \quad CO \quad \quad \quad N \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad | \end{array}$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man behandelt das Silbersalz der Oxo-phenylhydrazono-tricarballoylsäure (Bd. XV, S. 387) mit Methyljodid und setzt den (nicht näher beschriebenen) Trimethylester mit konz. Ammoniak um (RUHEMANN, *B.* **27**, 1271). — Nadeln (aus Wasser). F: 237° bis 238°. Schwer löslich in Wasser.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6N_2$.

1. Dilactam der $\beta\beta'$ -Diimino- $\alpha\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure $C_8H_4O_6N_2 =$



Dilactam des $\beta\beta'$ -Diimino- $\alpha\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure-diäthylesters, „Dicyan-dimalonester-dilactam“ $C_{12}H_{12}O_6N_4 = N_2C_2H_4O_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das rote Natriumsalz entsteht aus Natriummalonester bei der Einw. von „ α -Dicyanmalonester“ (Bd. III, S. 850) oder von Dicyan in alkoh. Lösung (TRAUBE, *B.* **31**, 191; **35**, 4123; *A.* **332**, 122). Analog entsteht das Kaliumsalz beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von Kaliummalonester (T., *A.* **332**, 125). — Gelbliches Pulver. Löslich in Alkalilauge mit roter Farbe (T., *A.* **332**, 123). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung $\beta\beta'$ -Diamino- $\alpha\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure (Bd. IV, S. 502) (T., *B.* **35**, 4124). Beim Kochen des roten Natriumsalzes mit 4%iger Natronlauge entsteht $\beta\beta'$ -Diimino- $\alpha\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure (Bd. III, S. 864) (T., *A.* **332**, 126; vgl. T., *B.* **31**, 193). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung erhält man das rote Natriumsalz (T., *A.* **332**, 123). — Rotes Natriumsalz. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser mit roter Farbe (T., *B.* **31**, 192; *A.* **332**, 123). — $Na_2C_{12}H_{10}O_6N_4 + 2H_2O$. *B.* Aus dem roten Salz durch Erwärmen mit der 20-fachen Menge Wasser (T., *A.* **332**, 123). Braune Nadeln. — Über weitere Natriumsalze s. T., *A.* **332**, 124. — $K_2C_{12}H_{10}O_6N_4 + 2H_2O$. Purpurote Krystalle (aus verd. Alkohol). Kaum löslich in indifferenten Lösungsmitteln (T., *A.* **332**, 125).

e) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-18} O_6 N_2$.

Cyclisches Dilactam der 3.5-Dimethylpyrrol-dicarbonssäure-(2.4), Tetramethylpyrrolidicarbonssäure $C_{16} H_{14} O_6 N_2$,

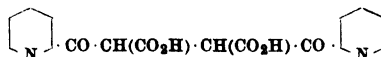
s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MAGNANINI, *B.* **22**, 35; *G.* **19**, 80; ERLENMEYER, *B.* **22**, 794. — *B.* Aus 3.5-Dimethylpyrrol-dicarbonssäure-(2.4) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (*M.*, *B.* **21**, 2876; *G.* **18**, 552). — Pulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform und Essigsäure (*M.*, *B.* **21**, 2877; *G.* **18**, 552). — Zerfällt beim Erhitzen über 350° in 2.4-Dimethylpyrrol und Tetramethylpyrrol (Bd. XXIV, S. 405); letztere Verbindung entsteht in besserer Ausbeute bei der trocknen Destillation des Kupfersalzes oder Silbersalzes (*M.*, *B.* **21**, 2877; **22**, 35; *G.* **18**, 554; **19**, 80). — Salze: *M.*, *B.* **21**, 2877; *G.* **18**, 553. — $Ag_2 C_{16} H_{14} O_6 N_2$. Gelbliche, amorphe Masse. — $MgC_{16} H_{14} O_6 N_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Über weitere Salze vgl. *M.*, *B.* **21**, 2876; *G.* **18**, 553.

Diäthylester $C_{30} H_{22} O_6 N_2 = N_2 C_{10} O_2 (CH_3)_4 (CO_2 \cdot C_2 H_5)_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethylpyrrol-dicarbonssäure-(2.4)-äthylester-(4) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (MAGNANINI, *B.* **21**, 2877; *G.* **18**, 553). — Nadeln (aus Essigsäure). *F.*: ca. 270° . Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

f) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-20} O_6 N_2$.

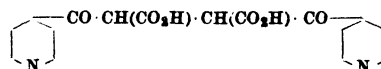
Oxo-carbonsäuren $C_{16} H_{12} O_6 N_2$.

1. α, δ -Dioxo- α, δ -di- α -pyridyl-butan- β, γ -dicarbonssäure, α, α' -Di-[pyridin- α -carboyl]-bernsteinsäure, α, α' -Di- α -pyridoyl-bernsteinsäure $C_{16} H_{12} O_6 N_2$, s. nebenstehende Formel.



Diäthylester $C_{30} H_{20} O_6 N_2 = NC_5 H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CO \cdot C_5 H_4 N$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des [Pyridin- α -carboyl]-essigsäure-äthylesters bei der Einw. von Jod in alkoholisch-ätherischer Lösung (PINNER, *B.* **34**, 4239). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 137° . Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{30} H_{20} O_6 N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln. *F.*: 217° (Zers.).

2. α, δ -Dioxo- α, δ -di- γ -pyridyl-butan- β, γ -dicarbonssäure, α, α' -Di-[pyridin- γ -carboyl]-bernsteinsäure, α, α' -Di- γ -pyridoyl-bernsteinsäure $C_{16} H_{12} O_6 N_2$, s. nebenstehende Formel.

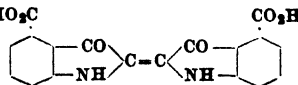


Diäthylester $C_{30} H_{20} O_6 N_2 = NC_5 H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CO \cdot C_5 H_4 N$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des [Pyridin- γ -carboyl]-essigsäure-äthylesters bei der Einw. von Jod in äther. Lösung (PINNER, *B.* **34**, 4250). — Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 197° .

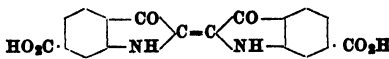
g) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-26} O_6 N_2$.

Oxo-carbonsäuren $C_{18} H_{10} O_6 N_2$.

1. Indigo-dicarbonssäure-(4.4') $C_{18} H_{10} O_6 N_2$, s. $HO_2 C$ nebenstehende Formel. *B.* Man dampft eine wäbr. Lösung des Natriumsalzes der 3-Amino-phthalsäure mit Chloressigsäure und Soda auf dem Wasserbad zur Trockne ein, erhitzt das entstandene amorphe, nicht näher beschriebene Natriumsalz des N-[2.3-Dicarboxyphenyl]-glycine mit Kaliumhydroxyd auf $250-260^\circ$ und oxydiert die Leukoverbindung mit Eisenchlorid in verd. Salzsäure (BASF, D. R. P. 73687; *Frdl.* **3**, 282). Aus Isatin-carbonsäure-(4) (Bd. XXII, S. 336) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Reduzieren des erhaltenen Chlorids mit Jodwasserstoffsäure (FRIEDLAENDER, WEISBERG, *B.* **26**, 1643). — Blaue Flocken. Unlöslich in Wasser (*F.*, *W.*). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner (BASF), in Alkaliläugen mit grünstichigblauer Farbe (*F.*, *W.*). — Färbt Wolle aus der Küpe grünblau an (BASF).



2. **Indigo-dicarbonssäure-(6.6')** $C_{16}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Nitro-4-formylbenzoesäure durch Erwärmen mit Aceton und Natronlauge auf 50° (Löw, B. 18, 950; A. 231, 369). Aus 2-Nitro-zimtsäure-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom und konz. Natronlauge und folgendes Erhitzen mit Glucose in Soda-Lösung und Natronlauge (L., B. 18, 950; A. 231, 372). — Tiefblauer Niederschlag. Unlöslich in Chloroform, Äther und Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkalilaugen: L. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer, in Alkalilaugen mit blaugrüner Farbe. — $Ag_4C_{16}H_6O_6N_2$. Braun. — $BaC_{16}H_6O_6N_2$.

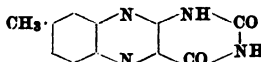


Diäthylester $C_{22}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} < C=C > \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem öligen, nicht näher beschriebenen 3-Nitro-4-formylbenzoesäure-äthylester durch Erwärmen mit Aceton und Natronlauge (Löw, B. 18, 951; A. 231, 369). — Tiefblaue Flocken. Sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

6-Oxo-dihydropyrazin-tricarbonssäure-(2.3.5) $C_7H_4O_7N_2 =$
 $N < \begin{smallmatrix} C(CO_2H) : C(CO_2H) \\ C(CO_2H) \end{smallmatrix} > CO > NH$.

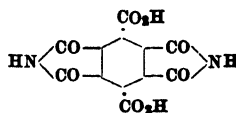
6-[Aminoformyl-imino]-dihydropyrazin-tricarbonssäure-(2.3.5) bzw. **6-Ureidopyrazin-tricarbonssäure-(2.3.5)** $C_8H_6O_7N_4 = N < \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \\ C(CO_2H) \end{smallmatrix} > C(CO_2H) = C(CO_2H) > C(N \cdot CO \cdot NH_2) > NH$ bzw.
 $N < \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \\ C(CO_2H) \end{smallmatrix} > C(CO_2H) = C(CO_2H) > N$. B. Aus dem Lactam der 3-Ureido-6-methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (KÜHLING, B. 27, 2117). — Wasserhaltige Prismen (aus Wasser). F: 265° (Zers.) (K., B. 27, 2117). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, Äther und Ligroin (K., B. 27, 2117). Das Barium- oder Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit ca. 6%iger Salzsäure auf 190° 3-[Aminoformyl-imino]-dihydropyrazin-dicarbonssäure-(2.5 oder 2.6) (S. 268) (K., B. 28, 1968). — Silbersalz. Gelbe, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser und Essigsäure (K., B. 27, 2118). — $BaC_8H_4O_7N_4$. Gelbliche Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Essigsäure (K., B. 27, 2118).



6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_4O_8N_2$.

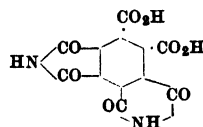
1. **2'.5'.2''.5''-Tetraoxo-2'.5'.2''.5''-tetrahydro-[dipyrrolo-3'.4':1.2;3'.4':4.5-benzol]-dicarbonssäure-(3.6), Mellitsäure-1.2; 4.5-ditimid, Euchronsäure a¹)** $C_{12}H_4O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MUMM, A. 411 [1916], 270. B. Durch Erhitzen des neutralen Ammoniumsalzes der Mellitsäure auf 150–160°, neben P-ramid (Syst. No. 3889) (WÖHLER, A. 37, 268; SCHWARZ, A. 66, 49). — Prismen mit 2H₂O (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung (W.). Sehr schwer löslich (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° das saure Ammoniumsalz der Mellitsäure (W.). Taucht man Zink in eine wäßr. Lösung von Euchronsäure, so bedeckt es sich mit einer tiefblauen Substanz („Euchron“), welche sich in Ammoniak und Kalilauge mit purpurroter Farbe löst und durch Erwärmen an der Luft sofort in Euchronsäure zurückverwandelt wird (W., A. 37, 275; vgl. SCH., A. 66, 54); der gleiche blaue Niederschlag scheidet sich beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch eine Euchronsäure-Lösung an der Platin-kathode ab (SCH.) und entsteht ferner beim Behandeln



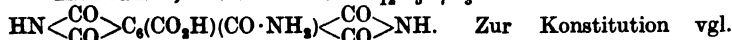
¹) Über Euchronsäure b und Euchronsäure c vgl. MUMM, A. 411 [1916], 262; H. MEYER, STEINER, M. 35 [1914], 491. — Die von MATHEWS (Am. Soc. 20, 663, 666) als o-Euchronsäure und p-Euchronsäure beschriebenen Verbindungen sind nach H. MEYER, STEINER (M. 35 [1914], 493) und MUMM (A. 411 [1916], 270 Ann.) Gemische.

von Euchronsäure mit alkal. Eisenchlorür-Lösung (W.). — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2$ (W.). — $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliches Pulver. Unlöslich in Ammoniak (W.). — $\text{PbC}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Krystalle (W.).

2. 2'.5'.2''.5''-Tetraoxo-2'.5'.2''.5''-tetrahydro-[dipyrrolo-3'.4':1.2; 3''.4'':3.4-benzol]-dicarbonsäure-(5.6), Mel-litsäure-1.2; 3.4-diimid $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel.



Monoamid, Paramidsäure $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_3$ =



BAEYER, A. *Spl.* 7, 14; MUMM, A. 411 [1916], 260. — B. Beim Übergießen von Paramid (Syst. No. 3889) mit Ammoniak und sofortigen Fällen der Lösung mit Salzsäure (SCHWARZ, A. 66, 53). — Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. — Geht beim Erhitzen mit Ammoniak in das Ammoniumsalz der Mellitsäure über.

G. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_4\text{N}_2$.

1. 2-Oxy-4-oxo-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) (Uracil-carbonsäure-(5)) $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$ = $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 256.

2-Methylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) bzw. 4-Oxy-2-methylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ = $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus dem basischen Hydrojodid des 2-Methylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylesters beim Erwärmen mit Kalilauge (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 405). — Prismen (aus Wasser). F: 235°.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) bzw. 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ = $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus dem Kaliumsalz des 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-5-äthylesters durch Erhitzen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 398; WH., JOHNS, *Am.* 40, 239). — Platten (aus Wasser). F: 167° (WH., J., J.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser; das Kaliumsalz wird durch Essigsäure nicht zersetzt (WH., J., J.). Löslich in Salzsäure (WH., J.). — Kaliumsalz. F: ca. 250° (Aufbrausen) (WH., J.).

2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5) bzw. 2-Äthylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ = $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Durch Eindampfen des Äthylesters mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 38, 599). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230° unter Aufbrausen. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in überschüssiger Salzsäure.

2-Methylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylester $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ = $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Das basische Hydrojodid entsteht, wenn man Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester mit S-Methyl-isothioharnstoffhydrojodid und 1 Mol KOH behandelt (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 404). — $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + \text{HI}$. Nadeln (aus Alkohol), die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylester $C_8H_{10}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in alk. Lösung (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* 37, 396; WHEELER, JOHNS, *Am.* 40, 239). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). *F:* 131° (WH., J., J.). Leicht löslich in heißem Alkohol (WH., J., J.). Löslich in kalter Salzsäure; geht beim Kochen mit wäßr. Salzsäure in Uracil-carbonsäure-(5), beim Kochen mit etwas konzentrierte Salzsäure enthaltendem Alkohol in Uracil-carbonsäure-(5)-äthylester über (WH., J., J.). Bei der Verseifung mit warmem Alkali wird 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) gebildet (WH., J., J.; WH., JOHNS, *Am.* 40, 239). Geht bei Einw. von Phosphoroxychlorid in 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester über (WH., JOHNS, *Am.* 38, 597). — Kaliumsalz. Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol) (WH., J., J.).

2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_8H_{10}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 470) und S-Äthyl-isothioharnstoff in alk. Lösung (JOHNSON, *Am.* 42, 506, 511). Durch Einw. von alk. Ammoniak auf 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (WHEELER, JOHNS, *Am.* 38, 597). — Rechtwinklige Platten (aus Alkohol). *F:* 102° (WH., J., J.) bis 103° (J.). Leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Salzsäure (W., J.); unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (J.). — Geht beim Erhitzen mit alk. Ammoniak auf 168—178° in 2,4-Diimino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester über; bei vorsichtigem Erwärmen mit alk. Kalilauge entsteht 2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5), bei energischerer Einw. von alk. Kalilauge Cytosin-carbonsäure-(5) (WH., J.).

2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-amid $C_7H_{10}ON_4S = H_2N \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)-chlorid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (WHEELER, JOHNS, *Am.* 40, 242). — Rechtwinklige Prismen (aus Alkohol). *F:* 218—219°. Löslich in Eisessig; unlöslich in Alkalilauge. Addiert 2 Atome Brom. Beim Digerieren mit konz. Salzsäure wird Cytosin-carbonsäure-(5) gebildet.

Verbindung $C_7H_{10}ON_4Br_2S$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-amid und überschüssigem Brom (WHEELER, JOHNS, *Am.* 40, 244). — Gelbe Krystallkrusten. Wird durch Wasser oder Alkali wieder in das Ausgangsmaterial übergeführt. Beim Erhitzen auf 120—135° wird HBr abgespalten.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-nitril, 2-Äthylmercapto-5-cyan-pyrimidon-(4) $C_7H_7ON_3S = NC \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester und S-Äthyl-isothioharnstoff in Gegenwart von Alkali (JOHNSON, *Am.* 42, 507, 512). Aus β -[S-Äthyl-isothioureido]- α -cyan-acrylsäure-äthylester oder aus β -[S-Äthyl-isothioureido]- α -cyan-acrylsäure-[S-Äthyl-isothioureid] (Bd. III, S. 788) beim Erhitzen mit verd. Natronlauge (J.). — Prismen (aus Wasser). *F:* 222°. Gibt mit konz. Salzsäure Uracil-carbonsäure-(5)-amid, mit alk. Schwefelsäure 5-Cyan-uracil.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_4N_2$.

1. [2-Oxy-6-oxo-dihydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 2-Oxy-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) (Uracil-essigsäure-(4)) $C_6H_6O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit [2,6-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, S. 260.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) bzw. [6-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-essigsäure $C_8H_{10}O_5N_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters mit verd. Kalilauge (WHEELER, LIDDLE, *Am. Soc.* 30, 1158). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 155° (Aufbrausen). — Geht beim Schmelzen in 2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) über. Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 170° entsteht 4-Methyl-2-thio-uracil (Bd. XXIV, S. 351), beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Uracil-essigsäure-(4).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2S = N_2C_4H_2O(S \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus Acetondicarbon-säure-diäthylester und S-Äthyl-isothioharnstoff in Kalilauge (WHEELER, LIDDLE, *Am. Soc.* 30, 1157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Wasser und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. [2-Oxy-4-oxo-dihydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, 2-Oxy-pyrimidon-(4)-essigsäure-(5) (Uracil-essigsäure-(5), Thymin- ω -carbonsäure) $C_6H_6O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit [2,4-Dioxo-tetrahydro-pyrimidyl-5)]-essigsäure, S. 260.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-essigsäure-(5) bzw. [4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_8H_{10}O_3N_2S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Durch ca. 12-stündiges Digerieren des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (JOHNSON, SPEER, *Am.* 38, 608). — Nadeln oder quadratische Platten (aus Wasser). F: 184° (Zers.). — $KC_8H_9O_3N_2S$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2S = N_2C_4H_2O(S \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Man versetzt das Natriumsalz des Formylbernsteinsäure-äthylesters in wäßr. Lösung mit je 1 Mol S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid und Kaliumhydroxyd und erwärmt 3 Stunden auf dem Wasserbad (JOHNSON, SPEER, *Am.* 38, 607). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 146—147°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Geht beim Digerieren mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure in Thymin- ω -carbonsäure über. Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid entsteht [4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure. Einw. von alkoh. Ammoniak führt bei 140—150° zum Amid (s. u.), bei 170—180° zu [4-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid.

Amid $C_8H_{11}O_3N_2S = N_2C_4H_2O(S \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)$. *B.* Bei 2-stündigem Erhitzen des Äthylesters mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° (JOHNSON, SPEER, *Am.* 38, 610). — Prismen (aus Wasser). F: 214° (geringe Zers.).

3. 2-Oxy-6-oxo-5-methyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) (Thymin-carbonsäure-(4)) $C_6H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxo-5-methyl-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(4), S. 261.

2-Methylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_7H_8O_3N_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des α -Oxal-propionsäure-diäthylesters mit S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid und 2 Mol Kalilauge auf dem Wasserbad (JOHNSON, *J. biol. Chem.* 3, 302). — Rechtwinklige Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 243—244° (Aufbrausen). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig. — Geht beim Schmelzen in 2-Methylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) über. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Thymin-carbonsäure-(4). — $KC_7H_7O_3N_2S + 6H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 230°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)=N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des α -Oxal-propionsäure-diäthylesters und S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in 2 Mol heißer Kalilauge (JOHNSON, MACKENZIE, *Am.* 42, 365). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 220° (Abspaltung von CO_2). Wird aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes durch Essigsäure nicht gefällt. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) über.

2-Methylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_8H_{11}O_3N_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{N} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben der freien Säure aus S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid und dem Natriumsalz des α -Oxal-propionsäure-diäthylesters, wenn bei der Kondensation nur 1 Mol Kaliumhydroxyd verwendet wird (JOHNSON, *J. biol. Chem.* 3, 302). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 201—202°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

2 - Äthylmercapto - 5 - methyl - pyrimidon - (6) - carbonsäure - (4) - äthylester

$C_{10}H_{14}O_3N_2S = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N \\ CO \quad \quad \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (JOHNSON, MACKENZIE, *Am.* **42**, 368). Aus dem Natriumsalz des α -Oxal-propionsäure-diäthylesters und S-Äthyl-isothioharnstoff in wäbr. Lösung (J., MACK.). — Prismen (aus Alkohol). F: 172—173°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Wasser.

3. [2-Oxy-6-oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, 2-Oxy-4-methyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(5) (4-Methyl-uracil-essigsäure-(5)) $C_7H_8O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \quad \quad \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit [2.6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, S. 261.

2 - Methylmercapto - 4 - methyl - pyrimidon - (6) - essigsäure - (5) bezw. [6-Oxy-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_8H_{10}O_3N_2S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \quad \quad \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ bezw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylbernsteinsäure-diäthylester und S-Methyl-isothioharnstoff-hydrochlorid in wäbr. Kalilauge (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 661). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei 270—272°.

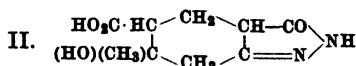
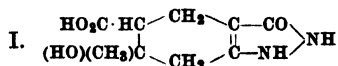
2 - Äthylmercapto - 4 - methyl - pyrimidon - (6) - essigsäure - (5) bezw. [6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_8H_{12}O_3N_2S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \quad \quad \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetylbernsteinsäure-diäthylester und S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in wäbr. Kalilauge (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 663). — Prismen (aus Benzonitril oder Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 255° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Mercaptan. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in 4-Methyl-uracil-essigsäure-(5) über. Beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure entstehen 2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(5)-äthylester und 4-Methyl-uracil-essigsäure-(5)-äthylester. Erwärmen mit Phosphoroxychlorid führt zu [6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° erhält man [6-Oxo-2-imino-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure. — $KC_8H_{11}O_3N_2S$. Nadeln (aus 50%/igem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

[2 - Äthylmercapto - 6 - imino - 4 - methyl - dihydropyrimidyl-(5)]-essigsäure bezw. [2 - Äthylmercapto - 6 - amino - 4 - methyl - pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_8H_{13}O_2N_3S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C:(NH) \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(NH_2) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 125—135° (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 670). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°.

2 - Äthylmercapto - 4 - methyl - pyrimidon - (6) - essigsäure - (5) - äthylester

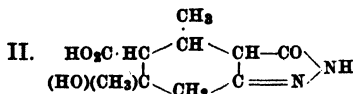
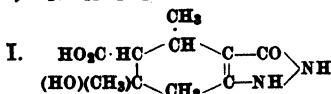
$C_{11}H_{16}O_3N_2S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \quad \quad \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(5) beim Kochen der alkoh. Lösung mit wenig Schwefelsäure (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 664). — Haarförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 163—165°.

4. 6-Oxy-3-oxo-6-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazolin-carbonsäure-(5), 6-Oxy-6-methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazon-carbonsäure-(5) $C_8H_{12}O_4N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.



Äthylester $C_{11}H_{16}O_4N_2 = N_2C_7H_7O(CH_3)(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Durch Erwärmen der Keto- oder der Enolform des 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2,4)-diäthylesters (Bd. X, S. 1013) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (RABE, RAHM, *A.* **332**, 16). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei ca. 182° und schmilzt bei ca. 203° unter Gasentwicklung; verflüssigt sich beim Eintauchen in ein auf 188° erhitztes Bad, erstarrt dann wieder und schmilzt schließlich bei 203°. Löslich in Säuren und Alkalien.

5. 6-Oxy-3-oxo-4,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazolin-carbonsäure-(5), 6-Oxy-4,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazolin-carbonsäure-(5) $C_{10}H_{14}O_4N_2$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen.



Äthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = N_2C_7H_5O(CH_2)_2(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Durch Erwärmen der Ketoform (RABE, ELZE, A. 323, 100) oder der Enolform (R., E., A. 322, 20) des 2,4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1,3)-diäthylesters (Bd. X, S. 1014) mit Hydrazinhydrat in Alkohol. — Nadeln. F: 256° (Zers.) (R., E., A. 323, 101). Löslich in Alkalien und Säuren (R., E., A. 323, 101).

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

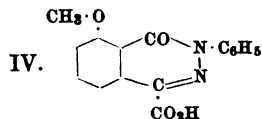
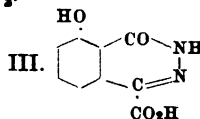
4-Oxy-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinazolin-carbonsäure-(4) $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH)(CO_2H) \cdot NH \\ \diagdown NH \quad \quad \quad CO \end{matrix}$.

3-Phenyl-4-oxo-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinazolin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH)(CO_2H) \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \quad \quad \quad CO \end{matrix}$. Vgl. 2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxyssäure, Bd. XIV, S. 649.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

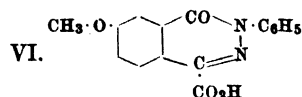
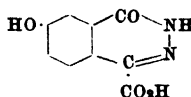
1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_4N_2$.

1. 5-Oxy-4-oxo-3,4-dihydro-phthalazin-carbonsäure-(1), 5-Oxy-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) $C_9H_8O_4N_2$, Formel III.



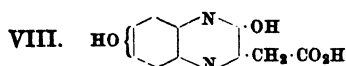
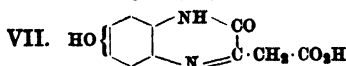
3-Phenyl-5-methoxy-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) $C_{16}H_{13}O_4N_2$, Formel IV. B. Durch Kochen einer wäBr. Lösung von 6-Methoxy-phthalonsäure (Bd. X, S. 1019) mit Phenylhydrazin-hydrochlorid (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, Soc. 91, 109). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 186—188°.

2. 6-Oxy-4-oxo-3,4-dihydro-phthalazin-carbonsäure-(1), 6-Oxy-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) $C_9H_8O_4N_2$, Formel V.

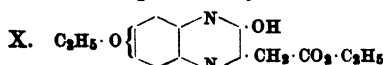
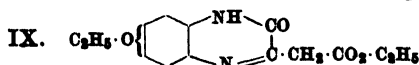


3-Phenyl-6-methoxy-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) $C_{16}H_{13}O_4N_2$, Formel VI. B. Aus 5-Methoxy-phthalonsäure und essigsäurem Phenylhydrazin in wäBr. Lösung (FRITSCH, A. 296, 360). — Gelbliche Nadeln. F: 223°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure.

2. [6(oder 7)-Oxy-3-oxo-3,4-dihydro-chinoxalyl-(2)]-essigsäure, 6(oder 7)-Oxy-chinoxalon-(3)-essigsäure-(2) bzw. [3,6(oder 3,7)-Dioxy-chinoxalyl-(2)]-essigsäure $C_{10}H_8O_4N_2$, Formel VII bzw. VIII.



6(oder 7)-Äthoxy-chinoxalon-(3)-essigsäure-(2)-äthylester bzw. [3-Oxy-6(oder 7)-äthoxy-chinoxalyl-(2)]-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_4N_2$, Formel IX bzw. X. B. Beim Erwärmen einer Lösung von 3,4-Diamino-phenol-äthyläther und Oxal-



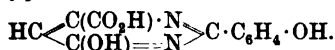
essigsäure-diäthylester in verd. Essigsäure (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* 25, 499). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 6(oder 7)-Äthoxy-2-methyl-chinoxalon-(3).

3. 2-Oxo-4-methyl-6-[2-oxo-phenyl]-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{CH(C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH)} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{CH(C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH)} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Beim Kochen von Salicylaldehyd mit Acetessigsäureäthylester und Harnstoff in Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 I, 374). — Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (BARTALINI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 833). F: 203—204° (Zers.). Scheidet sich beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol zunächst in Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200° ab, die beim Stehenlassen unter der Mutterlauge in die höherschmelzende Form übergehen. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in verd. Alkali färbt sich beim Aufbewahren gelb. Aus der alk. Lösung wird durch überschüssige Salzsäure eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (Blättchen aus Essigsäure; zersetzt sich bei 285°; unlöslich in Alkalien) gefällt. Beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien wird Salicylaldehyd abgespalten. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

1. 6-Oxo-2-[4-oxo-phenyl]-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-[4-oxo-phenyl]-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_8O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bzw.

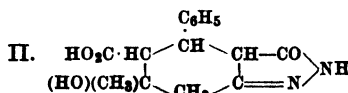
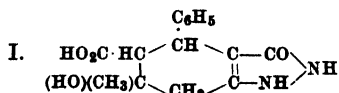


2-[4-Äthoxy-phenyl]-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) bzw. 6-Oxy-2-[4-äthoxy-phenyl]-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. $HC \begin{smallmatrix} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das 4-Äthoxy-benzamidid entsteht aus Oxalessigsäure-diäthylester, 4-Äthoxy-benzamidin und Natriumhydroxyd; man verseift es durch Lösen in warmer Natronlauge (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 281). — Nadeln. F: 248°.

4-Äthoxy-benzamidid $C_{12}H_{12}O_4N_4 = HC \begin{smallmatrix} \text{C[CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}:(\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \cdot \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} \text{C[CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}:(\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Prismen (aus Alkohol). F: 280° (Zers.) (P.).

2. 6-Oxy-3-oxo-6-methyl-4-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazolin-carbonsäure-(5), 6-Oxy-6-methyl-4-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazon-carbonsäure-(5) $C_{15}H_{16}O_4N_2$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen.



Äthylester $C_{17}H_{20}O_4N_2 = N_2C_7H_5O(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus der β_1 -, der β_2 - oder der α_1 -Form des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters bzw. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (Bd. X, S. 1024) durch Erwärmen mit 2 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol (RABE, ELZE, *A.* 323, 104). — Prismen (aus Alkohol). F: 257° (Zers.). Löslich in verd. Säuren und Alkalien.

b) Niederschmelzende Form. *B.* Aus der β_2 -Form des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (RABE, ELZE, *A.* 323, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

6-Oxy-6-methyl-4-[3-nitro-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indasolon-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{17}H_{19}O_6N_3 = N_2C_7H_4O(CH_3)(C_6H_4 \cdot NO_2)(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus der β -Form des 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (RABE, ELZE, *A.* 323, 105). — Prismen. *F.*: ca. 280° (Zers.). Gibt ein schwer lösliches Sulfat und Natriumsalz.

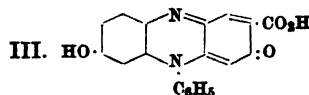
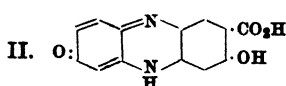
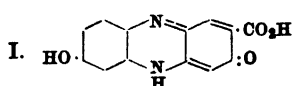
6-Oxy-6-methyl-4-[4-nitro-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indasolon-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{17}H_{19}O_6N_3 = N_2C_7H_4O(CH_3)(C_6H_4 \cdot NO_2)(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus der β_1 -Form des 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (RABE, ELZE, *A.* 323, 106). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: ca. 280° (Zers.).

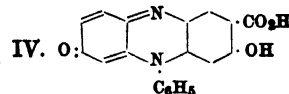
b) Niederschmelzende Form. *B.* Aus der β_2 -Form des 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (RABE, ELZE, *A.* 323, 106). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: ca. 260° (Zers.).

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.

6 (bezw. 3)-Oxy-3 (bezw. 6)-oxo-dihydrophenazin-carbonsäure-(2), 6 (bezw. 3)-Oxy-phenazon-(3bezw. 6)-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4N_2$, Formel I bezw. II.



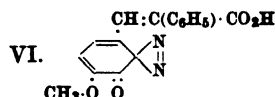
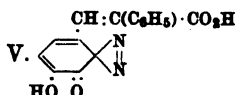
10-Phenyl-6 (bezw. 3)-oxy-phenazon-(3 bezw. 6)-carbonsäure-(2) (Phenosafranocarbonsäure) $C_{19}H_{13}O_4N_2$, Formel III bezw. IV. Vgl. Anhydro-[3.6-dioxy-phenazin-carbonsäure-(2)-hydroxyphenylat-(10)], S. 199.



f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4N_2$.

6-Oxy-3-[β -phenyl- β -carboxy-vinyl]-o-chinon-diazid-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_2$, Formel V.

6-Methoxy-3-[β -phenyl- β -carboxy-vinyl]-o-chinon-diazid-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2$, Formel VI, s. Bd. XVI, S. 555.



2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5N_2$.

1. 4-Oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4), 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-(5), Alloxansäure $C_4H_4O_5N_2 = (HO_2C)(HO)C \cdot NH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$. Die Alloxansäure selbst ist auf Grund ihrer noch beim Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] geltenden Älteren Formel im Bd. III, S. 772 abgehandelt worden.

3-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methyamid, 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methyamid, Kaffursäure $C_6H_8O_5N_2 = (CH_3 \cdot NH \cdot CO)(HO)C \cdot N(CH_3) \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* 43 [1910], 1620. —

B. Durch Kochen von Apokaffein (Syst. No. 4673) mit Wasser (E. FISCHER, *B.* 14, 1909; *A.* 215, 280). — Krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, die an der Luft rasch verwittern. Schmilzt getrocknet zwischen 210 und 220° unter Aufschäumen (F.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform (F.). Schwache Säure (F.). — Wird durch Salpeter-

säure oder Chromschwefelsäure rasch oxydiert (F.). Läßt man Kaffursäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid stehen und erwärmt dann gelinde, so entsteht Hydrokaffursäure (S. 246) (F.). Beständig gegen Salzsäure und Chlorwasser (F.). Wird beim Kochen mit konz. Bleiessig-Lösung in Mesoxalsäure, Methylamin und N-Methyl-harnstoff gespalten (F.). — $AgC_6H_5O_4N_2$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser (F.). Zersetzt sich bei 150° (F.).

3-Methyl-4-oxy-2,5-dioxo-imidasolidin-carbonsäure-(4)-[ω -methyl-ureid], 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[ω -methyl-ureid], früher als „Isooxy-3,7-dimethylharnsäure“ bezeichnet, $C_7H_{10}O_5N_4 =$

$(CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO)(HO)C \cdot N(CH_3) \begin{matrix} \diagup \\ OC-NH \end{matrix} \diagdown CO$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, B. 44 [1911], 1524. —

B. Durch 1-stdg. Erhitzen von 4,5-Dioxy-3,7-dimethyl-dihydroharnsäure (Syst. No. 4172) mit Wasser im Rohr auf 100° (CLEMM, B. 31, 1452). — Krystalle. Monoklin prismatisch (TRETZE, B. 31, 1452; C. 1899 II, 583; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 598). F: $201-203^\circ$ (Zers.) (C.). Löslich in $\frac{3}{4}$ Tln. siedendem Wasser; schwer löslich in warmem Chloroform, löslich in warmem Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig; sehr leicht löslich in Alkalien und warmen Mineralsäuren (C.). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Mesoxalsäure und N-Methyl-harnstoff (C.).

1,3-Dimethyl-4-oxy-2,5-dioxo-imidasolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1,8-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid, Allokaffursäure,

Methylkaffursäure $C_7H_{11}O_5N_3 =$ $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)(HO)C \cdot N(CH_3) \begin{matrix} \diagup \\ OC-N(CH_3) \end{matrix} \diagdown CO$. Zur Konstitution

vgl. BILTZ, B. 43 [1910], 1603. — B. Durch Kochen von Allocaffein (Syst. No. 4673) mit viel Wasser (SCHMIDT, SCHILLING, A. 228, 171; TORREY, B. 31, 2160). — Nadeln (aus Wasser); F: 167° (SCH., SCH.). Nadeln (aus Essigester) vom Schmelzpunkt 158° , die sich beim Stehenlassen unter der Mutterlauge in Krystalle vom Schmelzpunkt $164-165^\circ$ verwandeln; letztere gehen beim Umkrystallisieren aus Essigester wieder in die Nadeln über (T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton (T.). — Zerfällt beim Kochen mit Bleiessig-Lösung in Mesoxalsäure, Methylamin und N,N'-Dimethyl-harnstoff (SCH., SCH.). Barytwasser spaltet bei kurzem Erwärmen auf 40° unter Bildung von Mesoxalsäure-monomethylamid, beim Kochen unter Bildung von Mesoxalsäure, Methylamin und N,N'-Dimethyl-harnstoff (T.). — Schmeckt schwach süß (T.).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_5N_2$.

1. [4-Oxy-2,6-dioxo-hexahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 4-Oxy-hydouracil-essigsäure-(4) $C_6H_8O_5N_2 = H_2C < \begin{matrix} C(OH)(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot NH \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ NH \end{matrix} \diagdown CO$.

[5,5-Dibrom-4-oxy-2,6-dioxo-hexahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, 5,5-Dibrom-4-oxy-hydouracil-essigsäure-(4) $C_6H_8O_5N_2Br_2 = Br_2C < \begin{matrix} C(OH)(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot NH \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ NH \end{matrix} \diagdown CO$.

B. Man versetzt eine wäßr. Lösung von Uracil-essigsäure-(4) mit überschüssigem Brom (WHEELER, LIDDLE, Am. Soc. 30, 1160). — Platten mit $\frac{1}{2}$ Mol Wasser. Färbt sich oberhalb 180° dunkel und schmilzt bei 240° unter Aufbrausen.

2. 4-Oxy-2,6-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 4-Oxy-5-methyl-hydouracil-carbonsäure-(4), 4-Oxy-hydrothymin-carbonsäure-(4) $C_6H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{matrix} C(OH)(CO_2H) \cdot NH \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ NH \end{matrix} \diagdown CO$.

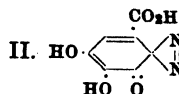
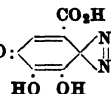
5-Brom-4-oxy-2,6-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Brom-4-oxy-5-methyl-hydouracil-carbonsäure-(4), 5-Brom-4-oxy-hydrothymin-carbonsäure-(4) $C_6H_7O_5N_2Br = CH_3 \cdot BrC < \begin{matrix} C(OH)(CO_2H) \cdot NH \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ NH \end{matrix} \diagdown CO$. B. Man suspendiert Thymin-carbonsäure-(4) in Bromwasser und setzt allmählich Brom hinzu, bis die Säure vollkommen gelöst ist (JOHNSON, J. biol. Chem. 3, 306). — Prismen (aus Bromwasser). Beginnt oberhalb 270° zu verkohlen, zersetzt sich bei $295-300^\circ$.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5N_2$.

5-Oxy-2,6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Oxy-uracil-carbonsäure-(4) $C_6H_4O_5N_2 = HO \cdot C < \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ NH \end{matrix} \diagdown CO$ ist desmotrop mit 2,5,6-Trioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 264.

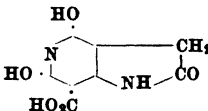
c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-10} O_5 N_2$.

1. 1-Diazid der 5,6-Dioxy-p-chinon-carbonsäure-(2) bzw. 2-Diazid der 5,6-Dioxy-o-chinon-carbonsäure-(3) $C_7 H_4 O_5 N_2$, Formel I bzw. II.



Äthylester, Diasogallussäure-äthylester $C_9 H_8 O_5 N_2$, s. Bd. XVI, S. 555.

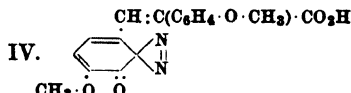
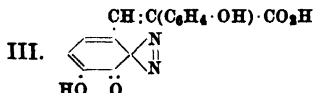
2. 2,6-Dioxy-5'-oxo-4',5'-dihydro-[pyrrolo-3',2':3,4-pyridin]-carbonsäure-(5)¹⁾, Lactam der [4-Amino-2,6-dioxy-5-carboxy-pyridyl-(3)]-essigsäure $C_8 H_6 O_5 N_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.



Äthylester, Lactam der [4-Amino-2,6-dioxy-5-carbäthoxy-pyridyl-(3)]-essigsäure $C_{10} H_{10} O_5 N_2 = N_2 C_2 H_3 O(OH)_2(CO_2 \cdot C_2 H_5)$. B. Durch Erhitzen von β -Imino- α -cyanbutan- α,γ,δ -tricarbonsäure- α -äthylester (Bd. III, S. 863) auf 155° (BEST, THORPE, Soc. 95, 1526). Beim Kochen von Δ^1 -Pyrrolon-(5)-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[cyanessigsäure-(2)-äthylester] (Bd. XXII, S. 367) mit 10%iger Schwefelsäure (B., TH.). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich. Unlöslich in kalter Soda-Lösung. — Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung 4-Amino-2,6-dioxy-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) (Bd. XXII, S. 557), beim Kochen mit 30%iger Kalilauge [4-Amino-2,6-dioxy-pyridyl-(3)]-essigsäure. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung, die beim Kochen grün wird.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-20} O_5 N_2$.

6-Oxy-3-[β -(4-oxy-phenyl)- β -carboxy-vinyl]-o-chinon-diazid-(2) $C_{15} H_{10} O_5 N_2$, Formel III.



6-Methoxy-3-[β -(4-methoxy-phenyl)- β -carboxy-vinyl]-o-chinon-diazid-(2) $C_{17} H_{14} O_5 N_2$, Formel IV, s. Bd. XVI, S. 556.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-8} O_6 N_2$.

5-Oxy-6-oxo-1,6-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(3,4), 5-Oxy-pyridazon-(6)-dicarbonsäure-(3,4) $C_6 H_4 O_6 N_2 =$

1-Phenyl-5-oxy-pyridazon-(6)-dicarbonsäure-(3,4)-diamid $C_{11} H_{10} O_4 N_4 =$
 $H_2N \cdot CO \cdot C(CO \cdot NH_2):N$
 $HO \cdot C \text{---} CO \text{---} N \cdot C_6 H_5$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5,6-dioxy-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonsäure-(3,4)-diamid, S. 271.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-12} O_6 N_2$.

4-Oxy-2-oxo-6-phenyl-hexahydropyrimidin-dicarbonsäure-(4,5) $C_{11} H_{12} O_6 N_2 =$
 $HO_2C \cdot HC < \begin{matrix} C(OH)(CO_2H) \cdot NH \\ CH(C_6H_5) \text{---} NH \end{matrix} > CO.$

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Diäthylester $C_{10}H_{20}O_6N_2 = N_2C_4H_4O(C_2H_5)(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Oxaleessigsäure-diäthylester mit Benzaldehyd und Harnstoff in Alkohol (BIGINELLI, G. 23 I, 396). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 183°, dabei Benzaldehyd verlierend. Schwer löslich in Äther. Löst sich leicht in verd. Kalilauge; aus der Lösung fällt Salzsäure den Monoäthylester der 2-Oxo-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-dicarbonsäure-(4.5).

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_7N_2$.

4.5-Dioxy-2-oxo-imidazolidin-dicarbonsäure-(4.5), 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5) $C_5H_6O_7N_2 = \begin{matrix} (HO_2C)(HO)C \cdot NH \\ (HO_2C)(HO)C \cdot NH \end{matrix} > CO$.

Dimethylester $C_7H_{10}O_7N_2 = \begin{matrix} (CH_3 \cdot O_2C)(HO)C \cdot NH \\ (CH_3 \cdot O_2C)(HO)C \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Aus Harnstoff und (nicht näher beschriebenem) Dioxobernsteinsäure-dimethylester in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 63). — Krystalle (aus Wasser oder Methanol). Rhombisch (MONKE). F: 179—180° (Zers.). — Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht in geringer Menge Parabansäure.

4.5-Dimethoxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester $C_9H_{14}O_7N_2 = \begin{matrix} (CH_3 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot O)C \cdot NH \\ (CH_3 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot O)C \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Entsteht als Nebenprodukt bei wiederholtem Eindampfen von Dioxobernsteinsäure-dimethylester mit salzsäurehaltiger, methylalkoholischer Harnstoff-Lösung (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 67). — Bitter schmeckende Krusten (aus Aceton). F: 200—201° (Zers.).

4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester $C_9H_{14}O_7N_2 = \begin{matrix} (C_2H_5 \cdot O_2C)(HO)C \cdot NH \\ (C_2H_5 \cdot O_2C)(HO)C \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Durch gelindes Erwärmen von Harnstoff mit Dioxobernsteinsäure-diäthylester in Eisessig (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 43). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (MONKE; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 584). F: 164—165° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Äther und Chloroform. — Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol erhält man Δ^3 (oder Δ^4)-Imidazolon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester. — Schmeckt indifferent.

4.5-Diäthoxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester $C_{13}H_{22}O_7N_2 = \begin{matrix} (C_2H_5 \cdot O_2C)(C_2H_5 \cdot O)C \cdot NH \\ (C_2H_5 \cdot O_2C)(C_2H_5 \cdot O)C \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Durch Kochen von 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 54). Beim Erwärmen von Dioxobernsteinsäure-diäthylester mit Harnstoff und alkoh. Salzsäure (G., A., A. 306, 32). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 187° bis 188° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. — Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol erhält man Δ^3 (oder Δ^4)-Imidazolon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester. — Schmeckt sehr bitter.

4.5-Diacetoxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester $C_{13}H_{18}O_9N_2 = \begin{matrix} (C_2H_5 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C \cdot NH \\ (C_2H_5 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Durch Erwärmen von 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester mit Acetylchlorid in Eisessig (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 48). — Krystallwarzen. F: 158—159°. Unlöslich in Äther.

4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diamid $C_7H_8O_7N_4 = \begin{matrix} (H_2N \cdot CO)(HO)C \cdot NH \\ (H_2N \cdot CO)(HO)C \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 49). — Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 179°. Löslich in heißem Wasser.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-16} O_7 N_2$.

α -[5-Oxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-benzoylessigsäure, 5-Oxy-5-[α -carboxy-phenacyl]-barbitursäure, 5-[α -Carboxy-phenacyl]-dialursäure $C_{13}H_{10}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO & CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$.

Methylester, 5-[α -Carbomethoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{14}H_{12}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO & CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Alloxan und Benzoylessigsäure-methylester bei -6° bis -8° (KÜHLING, B. 43 [1910], 2415). — Prismen (aus Methanol). F: 221° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. — Verhält sich gegen Alkalien, Säuren und Ketonreagenzien analog dem Äthylester.

O-Acetyl-5-[α -carbomethoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{16}H_{14}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH_3 \cdot CO \cdot O & CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Durch Erwärmen von 5-[α -Carbomethoxy-phenacyl]-dialursäure mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäuremonohydrat (KÜHLING, B. 43, 2416). — Prismen (aus Methanol + Wasser). F: $157-158^\circ$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 5-[α -Carbomethoxy-phenacyl]-barbitursäure über.

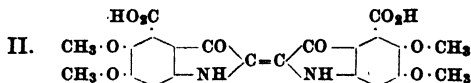
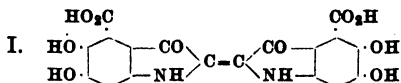
5-[α -Carbäthoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{15}H_{14}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO & CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine wasserhaltige alkoholische Lösung von Alloxan und Benzoylessigsäure-äthylester bei -6° bis -8° (KÜHLING, B. 43, 2408). — Prismen (aus Alkohol). F: $207-208^\circ$ (Zers.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. — Wird von gelinde wirkenden Reduktionsmitteln nicht verändert, von stärkeren unter Zersetzung gespalten. Wird durch siedendes Wasser, durch Alkalilauge und konz. Soda-Lösung, durch die üblichen Ketonreagenzien sowie beim Erwärmen mit Pyridin unter Bildung von Benzoylessigester gespalten. Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° Phenacyl-dialursäure.

O-Acetyl-5-[α -carbäthoxy-phenacyl]-dialursäure $C_{17}H_{16}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH_3 \cdot CO \cdot O & CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Durch Erwärmen von 5-[α -Carbäthoxy-phenacyl]-dialursäure mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäuremonohydrat (KÜHLING, B. 43, 2411). — Blättchen (aus Wasser oder Wasser + Aceton). F: $167-168^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Chloroform, schwer löslich in Äther, löslich in Eisessig und Alkohol, leicht löslich in Aceton. — Geht beim Schütteln mit kalter wäßriger Soda-Lösung oder beim Erhitzen für sich auf $180-190^\circ$ in 5-[α -Carbäthoxy-phenacyl]-barbitursäure über. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

5.6.5'.6'-Tetraoxy-indigo-dicarbonsäure-(4.4') $C_{18}H_{10}O_{10}N_2$, Formel I.

5.6.5'.6'-Tetramethoxy-indigo-dicarbonsäure-(4.4'), Opianindigo $C_{22}H_{18}O_{10}N_2$, Formel II. B. Entsteht neben 4-Nitro-3-acetyl-mekonin (Book, B. 35, 1498) beim Er-



wärmen von Nitroopiansäure mit Aceton und verd. Natronlauge oder besser Barytwasser (LIEBERMANN, B. 19, 352). — Grüne Krystalle. Löslich in Anilin und Phenol mit stark grüner Farbe, etwas löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton; löslich in Ammoniak mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe (L.). Färbt aus essigsaurer Lösung Wolle blau (L.).

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3N_2S$.

1. **Pyrazol-sulfonsäure-(4)** $C_4H_4O_3N_2S = \begin{array}{c} HO_2S \cdot C \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot N \end{array}$. Tetragonale prismatische Krystalle (EPFLER, *Z. Kr.* **29**, 233).

2. Sulfonsäuren $C_4H_4O_3N_2S$.

1. **3(bzw. 5) - Methyl - pyrazol - sulfonsäure - (4)** $C_5H_4O_3N_2S = \begin{array}{c} HO_2S \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot N \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HO_2S \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC : N \cdot NH \end{array}$. B. Aus 3(bzw. 5)-Methyl-pyrazol bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydridgehalt) auf dem Wasserbad (KNORR, *A.* **279**, 230). — Krystalle. Monoklin prismatisch (ZSCHIMMER, *Z. Kr.* **29**, 230; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 574). F: 257—258° (Zers.) (K.). Sehr leicht löslich in Wasser (K.). — $Ba(C_4H_4O_3N_2S)_2$. Blättchen (K.).

2. **3(bzw. 5) - Methyl - pyrazol - sulfonsäure - (5 bzw. 3)** $C_5H_4O_3N_2S = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HO_2S \cdot C \cdot NH \cdot N \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HC = C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HO_2S \cdot C : N \cdot NH \end{array}$.

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazol - sulfonsäure - (5) $C_{10}H_{10}O_3N_2S = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HO_2S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) durch Oxydation mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in stark verdünnter Natronlauge (MICHAELIS, PANDER, *A.* **361**, 273). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Beim Behandeln mit Bromwasser entsteht 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazol-sulfonsäure-(5). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol. — $NaC_{10}H_{10}O_3N_2S$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N_2S)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

Chlorid $C_{10}H_{10}O_3N_2S \cdot ClS = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ ClO_2S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol sulfonsäure-(5) und Phosphorpentachlorid bei vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme (MICHAELIS, PANDER, *A.* **361**, 276). — Nadeln (aus Äther). F: 101°. Leicht löslich in Äther und Chloroform. — Wird erst von heißem Wasser unter Rückbildung der Säure zersetzt.

Amid $C_{10}H_{11}O_3N_2S = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ H_2N \cdot SO_2 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$. B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Verreiben mit Ammoniumcarbonat oder beim Behandeln mit konz. Ammoniak (MICHAELIS, PANDER, *A.* **361**, 276). — Prismen (aus Alkohol). F: 243°. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Wasser.

Anilid $C_{10}H_{11}O_3N_2S = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-sulfonsäure-(5)-chlorid und überschüssigem Anilin beim Erhitzen über freier Flamme (MICHAELIS, PANDER, *A.* **361**, 277). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Anhydro-[1-phenyl-5-sulfo-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd], Thiopyrin-trioxyd $C_{11}H_{13}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-

pyrazoliumchlorid bei kurzem Erhitzen mit Natriumsulfit in wenig Wasser (MICHAELIS, A. 331, 206). Aus Thiopyrin (Bd. XXIV, S. 56) durch Oxydation der wäBr. Lösung mit Chlor oder Brom sowie durch Einw. von Permanganat in verd. Schwefelsäure, durch Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in mineralsaurer Lösung oder weniger gut mit salpetriger Säure oder Salpetersäure (M., BINDEWALD, A. 320, 18). — Nadeln mit 1 H₂O (aus konz. Salzsäure oder Wasser). Zersetzt sich bei ca. 288—290° (M., B.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform; leicht löslich in konz. Säuren, sehr schwer in Alkalilauge (M., B.).

Anhydro-[1-phenyl-3-sulfo-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{11}H_{13}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte wäBrige Lösung von 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolthion-(3) (MICHAELIS, A. 338, 297). Aus 1-Phenyl-3-chlor-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid beim Erwärmen mit Alkalisulfit-Lösung auf dem Wasserbad (M.). — Prismen (aus Wasser). F: 285° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; leicht löslich in konz. Säuren.

Anhydro-[2-äthyl-1-phenyl-5-sulfo-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{13}H_{15}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. B. Beim Einleiten von Chlor in die wäBr. Lösung von 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) (MICHAELIS, A. 331, 210). — Blättchen (aus Alkohol). F: 257° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydro-[2-(β-chlor-propyl)-1-phenyl-5-sulfo-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{13}H_{15}O_3N_2\text{ClS} = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Beim Einleiten von Chlor in die wäBr. Lösung von 2-Allyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) (MICHAELIS, A. 331, 214). — Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 244° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

Anhydro-[1-o-tolyl-3-sulfo-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{13}H_{15}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus 1-o-Tolyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid beim Erhitzen mit Natriumsulfit-Lösung (MICHAELIS, A. 338, 320). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 278°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazol-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_{13}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \end{array}$. B. Aus 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) durch Oxydation mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in stark verdünnter Natronlauge (MICHAELIS, DULK, A. 361, 297). — Prismen (aus Alkohol). F: 246°. — Ba(C₁₁H₁₁O₃N₂S)₂. Prismen (aus Alkohol).

Chlorid $C_{11}H_{11}O_3N_2\text{ClS} = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{ClO}_2\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \end{array}$. B. Aus der Säure beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, DULK, A. 361, 298). — Nadeln. F: 77°.

Amid $C_{11}H_{13}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \end{array}$. Prismen (aus Alkohol). F: 227° (MICHAELIS, DULK, A. 361, 298).

Anilid $C_{17}H_{17}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \end{array}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (MICHAELIS, DULK, A. 361, 298).

Anhydro-[1-p-tolyl-3-sulfo-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{13}H_{15}O_3N_2S = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, A. 338, 320). — Schuppen (aus Alkohol). F: 281°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform

1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazol-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_3N_2BrS =$
 $\text{BrC} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3$. B. Bei der Einw. von Bromwasser auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-sulfonsäure-(5) (MICHAELIS, PANDER, A. 361, 274). — Krystalle. F: 225°. — Bei weiterer Einw. von Brom wird Schwefelsäure abgespalten.

3. Sulfonsäuren $C_6H_5O_3N_2S$.

1. 3.4 (bezw. 4.5)-Dimethyl-pyrazol-sulfonsäure-(5 bzw. 3) $C_6H_5O_3N_2S =$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{NH} \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3$ bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{N} \cdot \text{NH} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array}$
Anhydro-[1-phenyl-5-sulfo-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{12}H_{14}O_3N_2S =$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3$. B. Durch Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von 4-Methyl-thiopyrin (Bd. XXIV, S. 66) (MICHAELIS, A. 331, 219). — Krystalle. Rhombisch (?) (LINDNER, A. 331, 220; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 572). F: 305° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

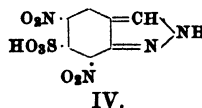
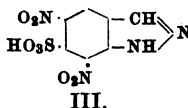
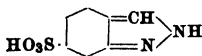
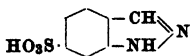
Anhydro-[1-phenyl-5-thiosulfo-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd]
 $C_{12}H_{14}O_2N_2S_2 =$ $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIV, S. 66.

2. 3.5-Dimethyl-pyrazol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_3N_2S =$ $\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{NH} \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array}$.
 — Bariumsalz. Rhombische Plättchen (ZSCHIMMER, Z. Kr. 29, 231; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 575).

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3N_2S$.

Indazol-sulfonsäure-(6) $C_7H_5O_3N_2S$. Formel I bzw. II.

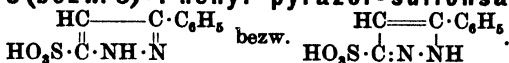
5.7-Dinitro-indazol-sulfonsäure-(6) $C_7H_4O_7N_4S$, Formel III bzw. IV. B. Aus 3.5-Dinitro-2-diazo-toluol-sulfonsäure-(4) beim Kochen mit Säuren (ZINCKE, A. 339, 235). — Nadeln.



Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in konz. Salzsäure. — Das Ammoniumsalz liefert beim Erwärmen mit 33%iger Natronlauge 5.7-Dinitro-6-oxy-indazol, beim Kochen mit verd. Ammoniak 5.7-Dinitro-6-amino-indazol. — $\text{NH}_4\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_4\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_4\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Leicht löslich in Wasser. — $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser. — $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$. Hellgelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure das Salz $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$.

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2S$.

3 (bzw. 5)-Phenyl-pyrazol-sulfonsäure-(5 bzw. 3) $C_6H_5O_3N_2S =$



Anhydro-[1.2-dimethyl-5-sulfo-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd], Isothiopyrin-trioxyd $C_{11}H_{11}O_3N_2S =$ $\text{HC} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3$. B. Aus 1.2-Dimethyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazoliumchlorid beim Erhitzen mit Natriumsulfit-Lösung (MICHAELIS, DORN, A. 352,

190). Aus Isothiopyrin (Bd. XXIV, S. 152) beim Einleiten von Chlor in die essigsäure Lösung (M., D.). — Fächerförmige Krystallaggregate. F: 291°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform in der Wärme, fast unlöslich in der Kälte.

Anhydro-[2-methyl-5-sulfo-1,3-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{16}H_{14}O_3N_2S =$
 $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}^+ \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Aus 2-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazolthion-(5) beim Ein-

leiten von Chlor in eine wäßr. Suspension (MICHAELIS, WILLERT, A. 358, 174). — Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen über 300°. Löslich in heißem Wasser.

Anhydro-[2-methyl-1-(3-nitro-phenyl)-5-sulfo-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd]
 $C_{16}H_{13}O_3N_2S =$
 $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}^+ \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Analog der vorangehenden Verbindung

(MICHAELIS, WILLERT, A. 358, 181). — Hellgelbe Krystalle. F: 300°.

Anhydro-[2-methyl-3-sulfo-1,5-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{16}H_{14}O_3N_2S =$
 $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}^+ \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ B. Aus 2-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazolthion-(3) beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung bzw. Suspension (MICHAELIS, WILLERT, A. 358, 165). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300° unter Bräunung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

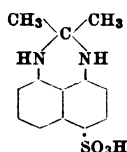
Anhydro-[2-methyl-1-(3-nitro-phenyl)-3-sulfo-5-phenyl-pyrazoliumhydroxyd]
 $C_{16}H_{13}O_3N_2S =$
 $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}^+ \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array}$ B. Aus 2-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-5-phenyl-pyrazolthion-(3) beim Einleiten von Chlor in die stark salzsäure Lösung (MICHAELIS, WILLERT, A. 358, 169). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 285°. Mäßig löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2S$.

N,N'-Isopropyliden-naphthylendiamin-(1,8)-sulfonsäure-(4),

2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-perimidin-sulfonsäure-(6)

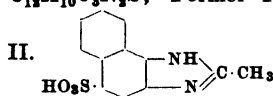
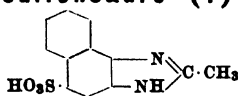
$C_{14}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen einer heißen wäßrigen Suspension von Naphthylendiamin-(1,8)-sulfonsäure-(4) mit Aceton (BASF, D. R. P. 122475; C. 1901 II, 447; *Frdl.* 6, 220; vgl. a. BUCHERER, J. pr. [2] 70, 349). — Krystallinisch. — Geht bei anhaltendem Erwärmen mit Natriumdisulfid-Lösung auf 95–100° in 8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) über (BASF, D. R. P. 120016; C. 1901 I, 1074; B.).



5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2S$.

1. N,N'-Äthenyl-naphthylendiamin-(1,2)-sulfonsäure-(4), 2-Methyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-sulfonsäure-(4')¹⁾ $C_{14}H_{10}O_3N_2S$, Formel I bzw. II. B. Aus Naphthylendiamin-(1,2)-sulfonsäure-(4) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure oder Erhitzen für sich auf 180–200° oder durch Erwärmen von Naphthylendiamin-(1,2)-sulfonsäure-(4) mit Acetylchlorid und Eisessig (LANGE, D. R. P. 57942; *Frdl.* 3, 502). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

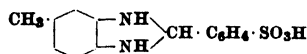
I.



des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure oder Erhitzen für sich auf 180–200° oder durch Erwärmen von Naphthylendiamin-(1,2)-sulfonsäure-(4) mit Acetylchlorid und Eisessig (LANGE, D. R. P. 57942; *Frdl.* 3, 502). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. 5-Methyl-2-[3-sulfo-phenyl]-benzimidazolin

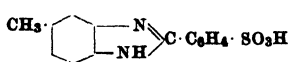
$C_{14}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 161.



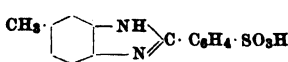
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

6. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-16} O_3 N_2 S$.

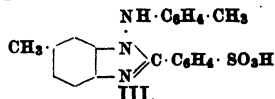
N.N'-[3-Sulfo-benzeyl]-asymm.-o-toluyldiamin, 5 (bezw. 6)-Methyl-2-[3-sulfo-phenyl]-benzimidazol $C_{14} H_{14} O_3 N_2 S$, Formel I bezw. II.



I.



II.



III.

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[3-sulfo-phenyl]-benzimidazol $C_{14} H_{14} O_3 N_2 S$, Formel III. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16. — B. Aus 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol und Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) bei kurzem Kochen in alkoh. Lösung (NOELTING, WEGELIN, *B.* 30, 2603). — Krystallinisch.

7. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-18} O_3 N_2 S$.

1. 4.5-Diphenyl-imidazol-sulfonsäure-(2) $C_{16} H_{14} O_3 N_2 S$ =

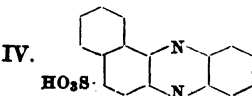
$C_6H_5 \cdot C \equiv N \rightleftharpoons C \cdot SO_3H$. B. Aus 4.5-Diphenyl-imidazolthion-(2) durch Oxydation mit 2 Mol Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 18). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 271—273° (Zers.).

2. „Cinchensulfonsäure“ $C_{19} H_{20} O_3 N_2 S$ s. Bd. XXIII, S. 266.

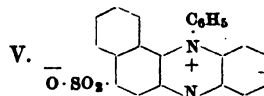
8. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-22} O_3 N_2 S$.

1. Sulfonsäuren $C_{16} H_{10} O_3 N_2 S$.

1. 1.2-Benzo-phenazin-sulfonsäure-(3) (Naphthophenazin-sulfonsäure-(6)) $C_{16} H_{10} O_3 N_2 S$, Formel IV.



IV.



V.

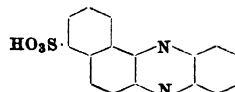
Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(9)] $C_{22} H_{14} O_3 N_2 S$, Formel V. B. Neben dem isomeren Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)] und einer Verbindung $C_{22} H_{14} O_3 N_2$ (Bd. XIII, S. 17) durch Kondensation von Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in schwefelsaurer Lösung (KEHRMANN, LOCHER, *B.* 29, 2073; 31, 2428, 2436). — Süß schmeckende, rotbraune Prismen (aus verd. Essigsäure) (K., L., *B.* 29, 2074). Schmilzt oberhalb 360° (K., L., *B.* 29, 2074). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in verd. Essigsäure; löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe (K., L., *B.* 29, 2074). — Liefert bei der Einw. von Dimethylamin in Alkohol die Anhydroform des 7-Dimethyl-amino-1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylats-(9) (K., L., *B.* 31, 2435). Beim Kochen mit wenig Anilin in alkoh. Lösung entsteht eine violettblaue Lösung, die kupferglänzende Krystalle abscheidet (K., L., *B.* 29, 2074).

Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)] $C_{22} H_{14} O_3 N_2 S$, s. nebenstehende Formel. B. s. bei der vorangehenden isomeren Verbindung. — Braungelbe Krystallkörner (aus verd. Essigsäure). F: 302—304° (KEHRMANN, LOCHER, *B.* 29, 2073). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in verd. Alkohol und Essigsäure mit hellgelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz; löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe (K., L., *B.* 29, 2073). — Beim Versetzen der alkoh. Suspension mit verd. Ammoniak und anschließenden Durchleiten von Luft in der Wärme entsteht Rosindulin (Syst. No. 3722); reagiert analog mit aliphatischen und aromatischen Aminen (K., L., *B.* 31, 2430). Liefert beim Erwärmen mit Benzolsulfinsäure in 75%iger Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat 3-Phenylsulfon-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10) (Bd. XXIII, S. 456) (K., L., *B.* 31, 2434). Beim Durchleiten von Luft durch eine alkoholisch-alkalische Lösung auf dem Wasserbad entsteht Rosindon (Bd. XXIII, S. 453) (K., L., *B.* 31, 2429).

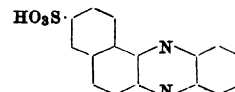


2. [Benzo - 1'.2':1.2 - phenazin] - sulfonsäure - (3')¹⁾

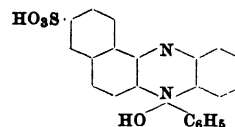
(Naphthophenazin-sulfonsäure-(7)) $C_{16}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Natriumsalz der [Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4 azo 1)-[N-phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)] (Bd. XVI, S. 412) beim Kochen mit Salzsäure (LESSER, B. 27, 2365). — Hellbraune Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe. Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit fast wasserfreiem Kaliumhydroxyd das nicht näher beschriebene, in Wasser mit roter Farbe leicht lösliche Kaliumsalz des 3'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazins]. — $KC_{16}H_9O_3N_2S$. Braune Blättchen.

3. [Benzo - 1'.2':1.2 - phenazin] - sulfonsäure - (4')¹⁾

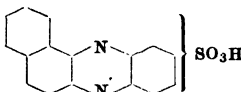
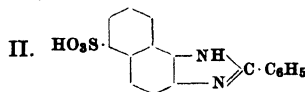
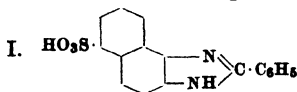
(Naphthophenazin-sulfonsäure-(8)) $C_{16}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und salzsäurem o-Phenylendiamin beim Kochen in roher Salzsäure (ULLMANN, HEISLER, B. 42, 4267). — Orange gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). Sehr leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe, schwer in Eisessig, unlöslich in Ligroin und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, in Alkalien mit gelb-roter Farbe. — $Ba(C_{16}H_9O_3N_2S)_2$. Roter Niederschlag. Schwer löslich in siedendem Wasser.



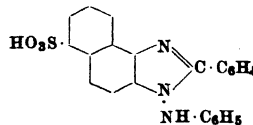
[Benzo - 1'.2':1.2 - phenazin] - sulfonsäure - (4) - hydroxyphenylat-(10)¹⁾ $C_{22}H_{16}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) mit 2-Aminodiphenylamin in kalter verdünnter Schwefelsäure (KEHRMANN, D. R. P. 99609; C. 1899 I, 462; *Frdl.* 5, 366). — Orangegelbe Prismen oder gelbbraunes Pulver (aus Essigsäure). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit gelber Farbe und grüngelber Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.



4. 1.2-Benzophenazin-sulfonsäure-(x) (Naphthophenazin-sulfonsäure-x) $C_{16}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1.2-Benzophenazin und rauchender Schwefelsäure (35% Anhydridgehalt) bei 12-stündigem Erwärmen auf 100° (BRUNNER, WITT, B. 20, 2661). — Orangerote Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 290°. Löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. — Das Natriumsalz gibt beim Destillieren mit Kaliumcyanid oder entwässertem Kaliumferrocyanid 1.2-Benzophenazin-carbonsäure-(x)-nitril (S. 152). Liefert bei der Kalischnmelze nicht näher beschriebenes x-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]. — $NaC_{16}H_9O_3N_2S + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

2. N,N'-Benzenyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5), 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(5')¹⁾ $C_{17}H_{11}O_3N_3S$, Formel I bezw II.

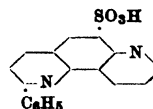
1-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(5')¹⁾ $C_{22}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16. — B. Durch 3-stgd. Erhitzen von 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Benzaldehyd und Alkohol im Rohr auf 140° (GATTERMANN, SCHULZE, B. 30, 53). — Krystalliner Niederschlag.

9. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3N_2S$.

Sulfonsäuren $C_{18}H_{13}O_3N_2S$.

1. 6-Phenyl-1.5-phenanthrolin-sulfonsäure-(10)

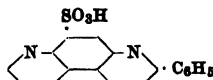
$C_{18}H_{13}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Phenyl-1.5-phenanthrolin und rauchender Schwefelsäure (20% Anhydridgehalt) beim Erhitzen auf 200° (WILLGERODT, v. NEANDER, B. 38, 2934). — Bläulichgraues Pulver. Zersetzt sich gegen 250°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — $Ba(C_{18}H_{11}O_3N_2S)_2$.



¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

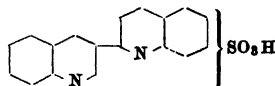
2. **2-Phenyl-1.8-phenanthrolin-sulfonsäure-(9)**

$C_{18}H_{11}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Phenyl-1.8-phenanthrolin und rauchender Schwefelsäure (30% Anhydridgehalt) beim Erhitzen auf 180° (WILLGERODT, JABLONSKI, B. 33, 2925). — Grünliche, mikrokristalline Masse (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 350°. — $Ba(C_{18}H_{11}O_3N_2S)_2$.



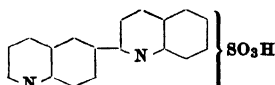
3. **Dichinolyl-(2.3')-sulfonsäure-(x)** $C_{18}H_{13}O_3N_2S$,

s. nebenstehende Formel. B. Neben 2 Disulfonsäuren unbekannter Konstitution aus Dichinolyl-(2.3') bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180–190° (WEIDEL, GLÄSER, M. 7, 309; vgl. W., M. 2, 503). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Eisessig; leicht löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure, löslich in konz. Salzsäure (W., G.). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 200° x-Oxy-dichinolyl-(2.3') (W., G.). — $KC_{18}H_{11}O_3N_2S + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (W., G.). — $Cu(C_{18}H_{11}O_3N_2S)_2 + 2H_2O$. Gelblichgrüne, mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., G.).



4. **Dichinolyl-(2.6')-sulfonsäure-(x)** $C_{18}H_{13}O_3N_2S$,

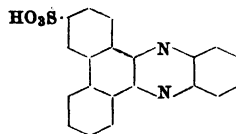
s. nebenstehende Formel. B. Aus Dichinolyl-(2.6') beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 160–180° (WEIDEL, M. 8, 143). — Pulvriger Niederschlag, der erst bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt. Fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalilösungen. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° x-Oxy-dichinolyl-(2.6').



10. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3N_2S$.

[Dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin]-sulfonsäure-(4')¹⁾, [Phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]-sulfonsäure-(3')¹⁾ $C_{20}H_{13}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus dem Kaliumsalz der Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3) durch Kondensation mit o-Phenyldiamin in heißem Eisessig (WERNER, A. 321, 351). — Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Eisessig. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

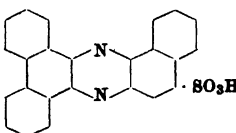


11. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3N_2S$.

Sulfonsäuren $C_{24}H_{14}O_3N_2S$.

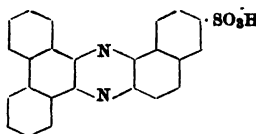
1. **1.2;3.4;5.6-Tribenzo-phenazin-sulfonsäure-(7)**, [(Naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin]-sulfonsäure-(4')¹⁾ $C_{24}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus 3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 754; dargestellt durch Reduktion von Kongorot mit Zinkstaub und Ammoniak) in heißer verdünnter Essigsäure beim Versetzen mit Phenanthrenchinon in heißer, natriumacetathaltiger Natriumdisulfit-Lösung (WIRT, B. 19, 1720). — Orangerote Flocken (aus dem Natriumsalz + Salzsäure), die beim Kochen kristallinisch werden. — Das Natriumsalz liefert bei der trocknen Destillation 1.2;3.4;5.6-Tribenzo-phenazin (W., B. 19, 1722), beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 4'-Oxy-[(naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin] (W., B. 19, 2791). — Das Natriumsalz löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen nach Orange umschlägt (W., B. 19, 1721). — $NaC_{24}H_{12}O_3N_2S$. Citronengelbe, wasserhaltige Nadeln; in wasserfreiem Zustand orangegelb. Leicht löslich in siedendem reinem Wasser, unlöslich in Wasser, das Spuren von Verunreinigungen enthält (W., B. 19, 1721). Zersetzt sich am Licht unter Rotfärbung (W., B. 19, 2793).



2. **[Tribenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4;1'''.2'''':5.6-phenazin]-sulfonsäure-(4'')**¹⁾, [(Naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin]-sulfonsäure-(6')¹⁾ $C_{24}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus 5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und Phenanthrenchinon analog der vorhergehenden Verbindung (WIRT, B. 21, 3485). — Das Natriumsalz



¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd das nicht näher beschriebene 4'''-Oxy-[tribenzo-1'.2':1.2;1''2'':3.4;1'''2'''':5.6-phenazin] (braune Flocken, die sich in Schwefelsäure mit ultramarinblauer Farbe lösen). — Das Natriumsalz löst sich in Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — $\text{NaC}_{24}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol).

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$.

Hydrazimethylen-disulfonsäure-(3.3) $\text{CH}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = (\text{HO}_3\text{S})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix}$

1-Sulfo-hydrazimethylen-disulfonsäure-(3.3) $\text{CH}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_3 = (\text{HO}_3\text{S})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$

s. Bd. XXIV, S. 1.

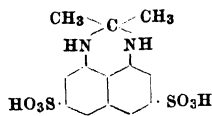
2. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$.

Diazomethandisulfonsäure $\text{CH}_2\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = (\text{HO}_3\text{S})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ s. Bd. XXIV, S. 13.

3. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$.

N.N'-Isopropyliden-naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6), 2,2-Dimethyl-2.3-dihydro-perimidin-disulfonsäure-(5.8) $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, s. nebenstehende Formel.

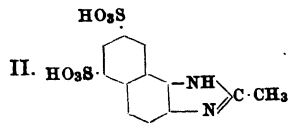
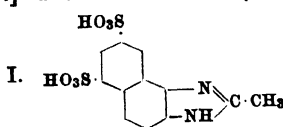
B. Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) mit Aceton in sehr verd. Salzsäure (BASF, D. R. P. 121 228, 122 475; C. 1901 I, 1395; II, 447; *Frdl.* 6, 220, 862). — Krystallinisch. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BASF, D. R. P. 121 228.



4. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$.

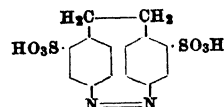
N.N'-Äthenyl-naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(5.7), 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'.7')¹⁾ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, Formel I

bezw. II. B. Beim Erhitzen von nicht näher beschriebener [4-Nitro-benzol]-(1 azo 1)-[naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)] mit Acetaldehyd in saurer Lösung auf 95° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisen und Salzsäure (AGFA, D. R. P. 181 178; C. 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 179). — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge auf 170° 5'-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7') (S. 297). — Mononatriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalilauge.



5. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$.

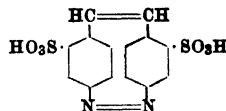
4,4'-Azo-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu die Verbindung $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2)_x$, Bd. XI, S. 221.



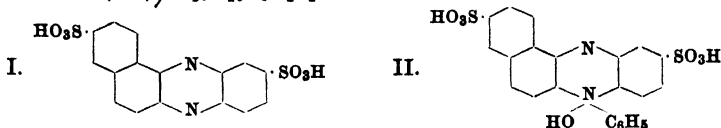
¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

6. Disulfonsäuren $C_n H_{2n-18} O_6 N_2 S_2$.

4,4'-Azo-stilben-disulfonsäure-(2,2') $C_{14} H_{10} O_6 N_2 S_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu die Verbindung $(C_{14} H_{10} O_6 N_2 S_2)_x$, Bd. XI, S. 91.

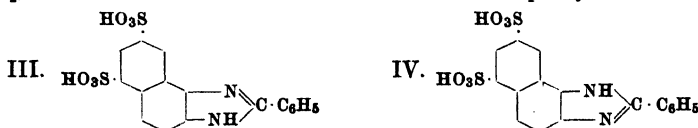
7. Disulfonsäuren $C_n H_{2n-22} O_6 N_2 S_2$.

1. [Benzo-1'2':1,2-phenazin]-disulfonsäure-(7,4')¹⁾ (Naphthophenazin-disulfonsäure-(2,8)) $C_{16} H_{10} O_6 N_2 S_2$, Formel I.



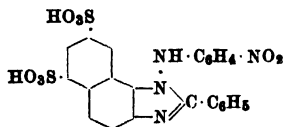
[Benzo-1'2':1,2-phenazin]-disulfonsäure-(7,4')-hydroxyphenylat-(10)²⁾ $C_{23} H_{16} O_7 N_2 S_2$, Formel II. B. Aus Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(6) und 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) in verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, D. R. P. 99609; C. 1899 I, 462; *Frdl.* 5, 367). — Grünlichgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot und wird auf Wasserzusatz gelb.

2. N.N'-Benzenyl-naphthylendiamin-(1,2)-disulfonsäure-(5,7), 2-Phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7')¹⁾ $C_{17} H_{12} O_6 N_2 S_2$, Formel III bzw. IV. B. Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1,2)-disulfon-



säure-(5,7) mit Benzaldehyd in saurer Lösung (AGFA, D. R. P. 181178; C. 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 179). Beim Erhitzen von 3-[4-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7') mit Eisen und Salzsäure (AGFA, D. R. P. 181178). — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge auf 160—180° 5'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-sulfonsäure-(7'). — Mononatriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Dinatriumsalz. Leicht löslich in Wasser mit grüner Fluorescenz.

3-[4-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7') $C_{23} H_{16} O_7 N_4 S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16. — B. Beim Kochen von nicht näher beschriebener [4-Nitro-benzol]-(1azo1)-[naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5,7)] mit Benzaldehyd in saurer Lösung (AGFA, D. R. P. 181178; C. 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 179; WOODS, *J. Soc. chem. Ind.* 24, 1284; C. 1906 I, 593). — Bläßgelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (AGFA). Ist in Gegenwart von Säuren farblos, in Gegenwart von Alkalien intensiv orange (W.). — Gibt beim Kochen mit Eisen und Salzsäure 2-Phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7') (AGFA). — Dinatriumsalz. Sehr leicht löslich (AGFA).



2-[3-Nitro-phenyl]-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7')

$C_{17} H_{11} O_6 N_3 S_2 = (HO_3S)_2 C_{10} H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown N \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot C_6 H_4 \cdot NO_2$. B. Aus Naphthylendiamin-(1,2)-disulfonsäure-(5,7) und 3-Nitro-benzaldehyd in saurer Lösung bei ca. 60° (AGFA, D. R. P. 167139; C. 1906 I, 797; *Frdl.* 8, 177). — Graugelbes Pulver. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure 2-[3-Amino-phenyl]-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7') (Syst. No. 3781).

¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

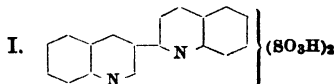
²⁾ Wahrscheinlich ist die Verbindung ein Anhydroprodukt; vgl. z. B. Anhydro-[1,2-benzophenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)], S. 290, und die dort angegebene Literatur. Redaktion dieses Handbuchs.

2-[4-Nitro-phenyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7')

$C_{15}H_{11}O_6N_3S_2 = (HO_2S)_2C_{10}H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (AGFA, D. R. P. 167139; C. 1906 I, 797; Frdl. 8, 178). — Natriumsalz. Goldgelb.

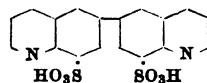
8. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6N_2S_2$.
Disulfonsäuren $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$.

1. **Schwer lösliche Dichinoly-(2.3')-disulfonsäure-(x.x)**, „ α -[Dichinoly-(2.3')-disulfonsäure]“ $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$, Formel I. B. Beim Erhitzen von Dichinoly-(2.3') mit rauchender Schwefelsäure (4 Tle. „Vitriolöl“ + 1 Tl. SO_3) auf 180–190° (WEIDEL, GLÄSER, M. 7, 309, 317; vgl. W., M. 2, 503). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W., G.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° α -Dioxydichinoly (Bd. XXIII, S. 544) (W., G.; vgl. W.). — Besitzt bitteren Geschmack (W.). — $K_2C_{18}H_{10}O_6N_2S_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in absol. Alkohol, leicht in verd. Alkohol und Wasser (W.; W., G.). Schmeckt bitter (W.). — $CuC_{18}H_{10}O_6N_2S_2 + 6H_2O$. Blaugrüne Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (W., G.).

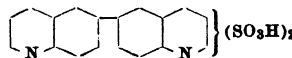


2. **Leicht lösliche Dichinoly-(2.3')-disulfonsäure-(x.x)**, „ β -[Dichinoly-(2.3')-disulfonsäure]“ $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$, Formel I (s. o.). B. Beim Erhitzen von Dichinoly-(2.3') mit rauchender Schwefelsäure (gleiche Teile „Vitriolöl“ und SO_3) im Rohr auf 180–190° (WEIDEL, GLÄSER, M. 7, 309, 323). Beim Erhitzen von α -[Dichinoly-(2.3')-disulfonsäure] mit rauchender Schwefelsäure auf 280° (W., G., M. 7, 326). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 210° β -Dioxydichinoly (Bd. XXIII, S. 544). — $K_2C_{18}H_{10}O_6N_2S_2$ (bei 120°). Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuC_{18}H_{10}O_6N_2S_2$ (bei 120°). Blaugrün. Leicht löslich in Wasser.

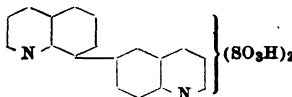
3. **Dichinoly-(6.6')-disulfonsäure-(8.8')** $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Benzidin-disulfonsäure-(3.3') mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von 2-Nitro-phenol (OSTERMAYER, HENRICHSEN, B. 17, 2449). — Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — Besitzt bitteren Geschmack. — $K_2C_{18}H_{10}O_6N_2S_2 + H_2O$.



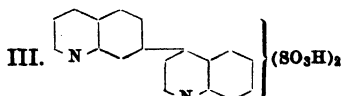
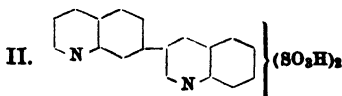
4. **Dichinoly-(6.6')-disulfonsäure-(x.x)** $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Dichinoly-(6.6') mit kristallisierter Schwefelsäure im Rohr auf 190° (ROSER, B. 17, 1818). — Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Ammoniak. — $Na_2C_{18}H_{10}O_6N_2S_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in Alkalilauge.



5. **Dichinoly-(6.8')-disulfonsäure-(x.x)** $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Dichinoly-(6.8') mit rauchender Schwefelsäure im Rohr auf 170–200° (O. W. FISCHER, M. 6, 554). — Tafeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $BaC_{18}H_{10}O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

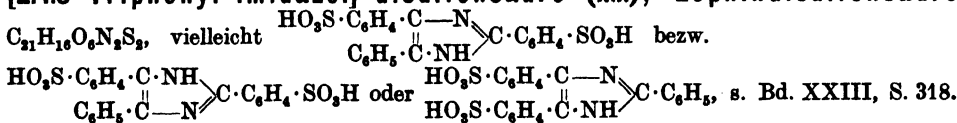


6. **Dichinoly-(3.7' oder 4.7')-disulfonsäure-(x.x)** $C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$, Formel II oder III. B. Beim Erhitzen von Dichinoly-(3.7' oder 4.7') mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (O. FISCHER, VAN LOO, B. 19, 2473). — Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2C_{18}H_{10}O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Wird bei 150° wasserfrei.

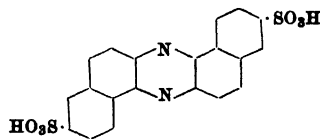


9. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6N_2S_2$.

[2.4.5-Triphenyl-imidazol]-disulfonsäure-(x.x), Lophindisulfonsäure

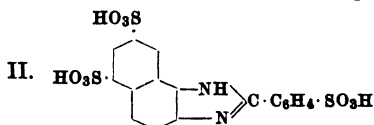
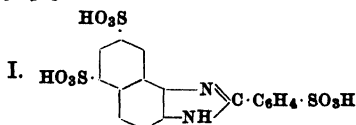
10. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6N_2S_2$.[Dibenzo-1'2':1.2;1''2'':5.6-phenazin]-disulfonsäure-(4'4'')¹⁾ $C_{30}H_{18}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (MEIGEN, NORMANN, B. 33, 2717). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Zinkstaub bildet sich in geringer Menge 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin. — Natriumsalz. Grüngelb, krystallinisch. Die wäßr. Lösung ist hellgelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure violett.



C. Trisulfonsäuren.

N.N'-[3-Sulfo-benzoyl]-naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(5.7), 2-[3-Sulfo-phenyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7')¹⁾ $C_{17}H_{12}O_9N_2S_3$, Formel I bezw. II. B. Beim Kochen von nicht näher beschriebener [4-Nitro-



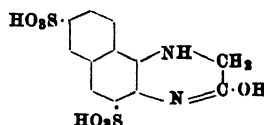
benzol]-[1.2azo1]-[naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)] mit Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) in saurer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ferrochlorid-Lösung (AGFA, D.R.P. 181178; C. 1907 I, 1084; Frdl. 8, 180). — Pulver. Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Kalilauge auf 175° 5'-Oxy-2-[3-sulfo-phenyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7') (S. 299).

D. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen.

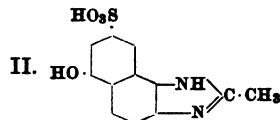
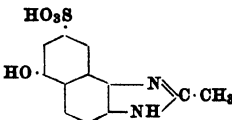
a) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$.1. Sulfonsäure der Monoxy-Verbindungen $C_{15}H_{10}ON_2$.1. Sulfonsäure des 2-Oxy-3.4-dihydro-5.6-benzochinoxalins $C_{15}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 399).

2-Oxy-3.4-dihydro-[benzo-1'2':5.6-chinoxalin]-disulfonsäure-(8.4') $C_{15}H_{10}O_3N_2S_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'2':5.6-chinoxalin]-disulfonsäure-(8.4'), S. 301.

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. **Sulfonsäure des 5'-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazols]** $C_{13}H_{10}ON_2$.

5'-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7')¹⁾ $C_{13}H_{10}O_4N_2S$, Formel I bzw. II. B. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5.6-Diaminonaphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in neutral gehaltener Lösung und nachfolgendes Kochen mit Mineralsäure (BAYER & Co., D.R.P. 172319; C. 1906 II, 644; *Frdl.* 8, 697). Beim Erhitzen von 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'.7') mit 50%iger Kalilauge auf 170° (AGFA, D.R.P. 181178; C. 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 180). — Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung mit blauer Fluorescenz (AGFA). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.



2. **Sulfonsäuren des [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinols** $C_{13}H_{24}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 404).

Hydrocinchoninsulfonsäure $C_{13}H_{24}O_4N_2S = N_2C_{13}H_{23}O(SO_3H)$. Vgl. Hydrocinchoninschwefelsäure, Bd. XXIII, S. 406.

Hydrochlorocinchoninsulfonsäure $C_{13}H_{23}O_4N_2ClS = N_2C_{13}H_{22}OCl(SO_3H)$. Vgl. Hydrochlorocinchoninschwefelsäure, Bd. XXIII, S. 407.

[α -Cinchonidindibromid]-sulfonsäure $C_{13}H_{21}O_4N_2Br_2S = N_2C_{13}H_{21}OBr_2(SO_3H)$. Vgl. [α -Cinchonidindibromid]-schwefelsäure, Bd. XXIII, S. 411.

b) **Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. **Sulfonsäuren des 6-Oxy-2-methyl-phenazins** $C_{13}H_{10}ON_2$.

6-Oxy-2-methyl-phenazin-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{10}O_4N_2S = N_2C_{13}H_9(CH_3)(OH) \cdot SO_3H$. B. Beim Schütteln von [N-Nitroso-3'-oxy-4-methyl-diphenylamin]-sulfonsäure (Bd. XIII, S. 412) mit alkoh. Salzsäure (GNEHM, VEILLON, *J. pr.* [2] 65, 74). — Violett-schwarzes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit weinroter Farbe. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung mit blauvioletter Farbe. — Färbt Wolle und Seide blauviolett. — $Ba(C_{13}H_9O_4N_2S)$ (bei 110°). Blauvioletter Niederschlag. Schwer löslich.

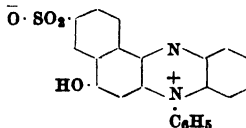
2. **Sulfonsäure des [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinols** $C_{13}H_{23}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 424).

Cinchonidinsulfonsäure $C_{13}H_{23}O_4N_2S = N_2C_{13}H_{21}O(SO_3H)$. Vgl. Cinchonidinschwefelsäure, Bd. XXIII, S. 445.

c) **Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}ON_2$.

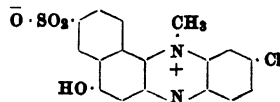
1. **Sulfonsäuren des 3-Oxy-1.2-benzo-phenazins** $C_{13}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 452).

Anhydro-{8-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(4')-hydroxyphenylat-(10)}¹⁾, **Rosindon-sulfonsäure-(8)** $C_{23}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel, bzw. desutomerpe Formen. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der N⁶-Phenyl-rosindulin-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 3781) mit Wasser unter Druck auf 200—210° (KALLS & Co., D.R.P. 72343; *Frdl.* 3, 348). — Goldglänzende Schuppen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün. — Bariumsalz. Braune Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

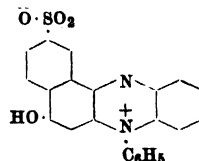


¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Anhydro-{7-chlor-3-oxy-[benzo-1'2':1,2-phenazin]-sulfonsäure-(4')-hydroxymethylat-(9)}¹⁾ $C_{17}H_{11}O_4N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der Anhydroform des 6-Chlor-3-[4-acetamino-anilino]-[benzo-1'2':1,2-phenazin]-sulfonsäure-(4')-hydroxymethylat-(10) (Syst. No. 3781) beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 4-[4-Acetamino-anilino]-naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(6) [erhalten aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1,2)-disulfonsäure-(4,6) und N-Acetyl-p-phenylendiamin] mit salzsaurem N²-Methyl-4-chlor-phenylendiamin-(1,2) in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (KEHRMANN, H. MÜLLER, *B.* **34**, 1099, 1100). — Braunrotes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig-rot und wird auf Wasserzusatz gelbrot.



Anhydro-{3-oxy-[benzo-1'2':1,2-phenazin]-sulfonsäure-(5')-hydroxyphenylat-(10)}¹⁾, Rosindon-sulfonsäure-(9) $C_{22}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der N²-Phenyl-rosindulin-sulfonsäure-(9) (Syst. No. 3781) mit Wasser unter Druck auf 200—210° (KALLE & Co., D.R.P. 72343; *Frdl.* **3**, 348). — Rote Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer

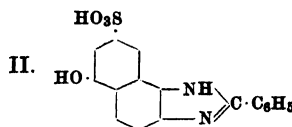
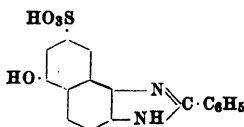


löslich in heißem Wasser (K. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot (K. & Co.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge unter Druck auf 200° 9-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 543) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 217). — Bariumsalz. Rote, goldglänzende Schuppen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (K. & Co.).

2. Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_{17}H_{13}ON_2$.

1. **Sulfonsäuren des 5'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazols]** $C_{17}H_{13}ON_2$.

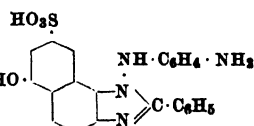
5'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-sulfonsäure-(7')¹⁾ $C_{17}H_{13}O_4N_2S$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 5,6-Diamino-naphthol-(1)-sul-



fonsäure-(3) in neutral gehaltener Lösung und nachfolgendes Kochen mit Mineralsäure (BAYER & Co., D.R.P. 172319; *C.* **1906** II, 644; *Frdl.* **8**, 697). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-disulfonsäure-(5',7') mit 50%iger Kalilauge auf 160—180° (AGFA, D.R.P. 181178; *C.* **1907** I, 1084; *Frdl.* **8**, 179). — Pulver. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge (AGFA). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

1(oder 3)-Benzyl-5'-oxy-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-sulfonsäure-(7')¹⁾ $C_{24}H_{19}O_4N_2S$ ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2C_{11}H_4(C_6H_5)(OH) \cdot SO_3H$). *B.* Beim Kochen von 5,6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 2 Mol Benzaldehyd in Wasser (CASSELLA & Co., D.R.P. 172981; *C.* **1916** II, 985; *Frdl.* **8**, 182). — Bläßgelbes Pulver. Leicht löslich in Alkalilauge. — Natriumsalz. Blättchen. Gibt mit Chlorkalk-Lösung eine braungelbe Färbung.

3-[3-Amino-anilino]-5'-oxy-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-sulfonsäure-(7')¹⁾ $C_{23}H_{18}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; 107 [1924], 16. — *B.* Beim Kochen von nicht näher beschriebener [3-Nitro-benzol]-[1azo5]-[6-amino-naphthol-(1)-sul-



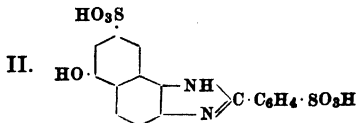
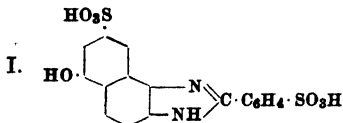
fonsäure-(3)] mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure und Reduzieren des Reaktionsprodukts mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 180031; *C.* **1907** I, 436; *Frdl.* **8**, 184). Beim Kochen von nicht näher beschriebener Acetanilid-(3azo5)-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure (C. & Co., D.R.P. 180031). — Schwer löslich in Wasser (C. & Co., D.R.P. 180031). — Läßt sich mit salpetriger Säure diazotieren (C. & Co., D.R.P. 180031). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D.R.P. 191024; *C.* **1908** I, 501; *Frdl.* **9**, 403. — Natriumsalz. Blättchen (C. & Co., D.R.P. 180031).

5'-Oxy-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-sulfonsäure-(7')¹⁾ $C_{17}H_{11}O_4N_3S$ ($N_2C_6H_4(C_6H_4 \cdot NO_2)(OH) \cdot SO_3H$). *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzaldehyd auf 5,6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in Alkohol bei 50° und nachfolgendes Kochen

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

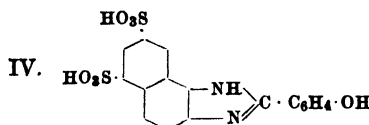
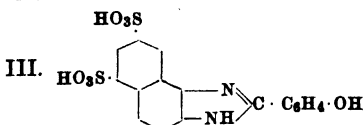
mit Salzsäure (AGFA, D. R. P. 193350; *C.* 1906 I, 999; *Frdl.* 9, 182). Durch Einw. von 3-Nitrobenzoylchlorid auf 5,6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in neutral gehaltener Lösung und nachfolgendes Kochen mit Mineralsäure (BAYER & Co., D. R. P. 172319; *C.* 1906 II, 644; *Frdl.* 8, 697). — Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (AGFA). Leicht löslich in verd. Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung (AGFA). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 5'-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7') (Syst. No. 3781) (AGFA).

5' - Oxy - 2 - [3-sulfo-phenyl] - [naphtho-1'.2':4.5-imidazol] - sulfonsäure - (7')¹⁾
 $C_{17}H_{13}O_7N_2S_3$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Erhitzen von 2-[3-Sulfo-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'.7') mit 60%iger Kalilauge auf 175° (AGFA, D. R. P. 181178; *C.* 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 180). — Gelblich.



2. Sulfonsäuren des 2-[4-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazols]
 $C_{17}H_{13}ON_2$.

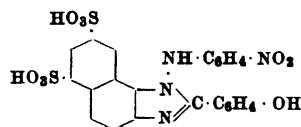
2 - [4 - Oxy - phenyl] - [naphtho - 1'.2':4.5 - imidazol] - disulfonsäure - (5'.7')¹⁾
 $C_{17}H_{13}O_7N_2S_2$, Formel III bzw. IV. *B.* Beim Kochen der folgenden Verbindung mit



Eisen und Salzsäure (AGFA, D. R. P. 181178; *C.* 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 180). — Pulver. Leicht löslich in Alkalilauge mit gelblicher Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge auf 170—175° 5'-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7').

3 - [4-Nitro-anilino]-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] - disulfonsäure - (5'.7')¹⁾ $C_{23}H_{16}O_9N_4S_2$, s.

nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16. — *B.* Beim Kochen von nicht näher beschriebener [4-Nitro-benzol]-(1-azo1)-[naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)] mit 4-Oxy-benzaldehyd in saurer Lösung (AGFA, D. R. P. 181178; *C.* 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 180). — Gelb. Löslich in Wasser. Die alkalische Lösung ist intensiv orange.



3. Sulfonsäure des 6'-Oxy-6(oder 7)-methyl-[benzo-1'.2':1.2-phenazins]
 $C_{17}H_{13}ON_2$.

6' - Oxy - 6 (oder 7) - methyl - [benzo-1'.2':1.2-phenazin] - disulfonsäure - (4.4')¹⁾ $C_{17}H_{13}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) mit 3.4-Diamino-toluol in wäßr. Lösung (HANTOWER, TÄUBER, *B.* 31, 2158). — $Na_2C_{17}H_{10}O_7N_2S_2$. Krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). Die gelbe, wäßrige Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure allmählich kirschrot. Die blauviolette Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Wasserezusatz zuerst kirschrot, dann gelb.



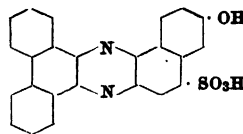
d) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}ON_2$.

Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{24}H_{14}ON_2$.

1. Sulfonsäure des 4''' - Oxy - [tribenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4; 1''''.2''':5.6-phenazins] $C_{24}H_{14}ON_2$.

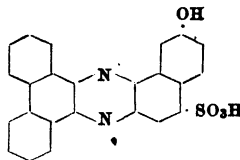
¹⁾ Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4'''-Oxy-[tribenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4;1'''2'''':5.6-phenazin]-sulfonsäure-(7)¹⁾ $C_{24}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit nicht näher beschriebener 3.4-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) in $NaHSO_3$ -Lösung bei 90–95° und Verschmelzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd bei 250° (BASF, D.R.P. 90213; *Frdl.* 4, 403). — Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün.



2. Sulfonsäure des 5'''-Oxy-[tribenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4;1'''2'''':5.6-phenazins] $C_{24}H_{14}ON_2$.

5'''-Oxy-[tribenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4;1'''2'''':5.6-phenazin]-sulfonsäure-(7)¹⁾ $C_{24}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BASF, D.R.P. 90213; *Frdl.* 4, 403). — Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün.



2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

Hydrochinidinsulfonsäure $C_{20}H_{20}O_5N_2S = N_2C_{20}H_{20}O_2(SO_3H)$. Vgl. Hydrochinidinschwefelsäure, Bd. XXIII, S. 492.

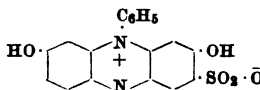
Hydrochlorchinidinsulfonsäure $C_{20}H_{25}O_5N_2ClS = N_2C_{20}H_{24}O_2Cl(SO_3H)$. Vgl. Hydrochlorchinidinschwefelsäure, Bd. XXIII, S. 493.

Hydrochininsulfonsäure $C_{20}H_{26}O_5N_2S = N_2C_{20}H_{26}O_2(SO_3H)$. Vgl. Hydrochininschwefelsäure, Bd. XXIII, S. 495.

b) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Sulfonsäure des 2.7-Dioxy-phenazins $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (Bd. XXIII, S. 501).

Anhydro-[2.7-dioxy-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(9)], **Safranolsulfonsäure** $C_{18}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von p-Nitroso-phenol-natrium mit dem Natriumsalz der 3-Oxydiphenylamin-sulfonsäure-(4) in Wasser (JAUBERT, *B.* 31, 1185). — Braunes, grünschillerndes Krystallpulver. Leicht löslich in kochendem Wasser und in verd. Alkalilauge. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

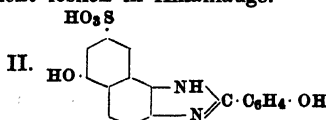
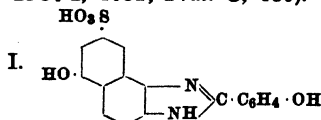


2. Sulfonsäure des [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinoly-(4)]-carbinols $C_{19}H_{22}O_2N_2$ (Bd. XXIII, S. 505).

Chininsulfonsäure $C_{20}H_{24}O_5N_2S = N_2C_{20}H_{24}O_2(SO_3H)$. Vgl. Chininschwefelsäure, Bd. XXIII, S. 533.

c) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

5'-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7)¹⁾ $C_{17}H_{12}O_5N_2S$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'.7') mit 50%iger Kalilauge auf 170–175° (AGFA, D. R. P. 181178; *C.* 1907 I, 1084; *Frdl.* 8, 180). — Leicht löslich in Alkalilauge.



¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

E. Oxo-sulfonsäuren.

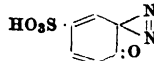
1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-8} ON_2$.

Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_6H_4ON_2$.

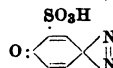
1. Sulfonsäure des o-Chinon-mono-diazids $C_6H_4ON_2$ (Bd. XXIV, S. 111).

o-Chinon-diazid-(2)-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 2-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4), Bd. XVI, S. 587.



2. Sulfonsäure des p-Chinon-mono-diazids $C_6H_4ON_2$ (Bd. XXIV, S. 111).

p-Chinon-diazid-(4)-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2), Bd. XVI, S. 585.

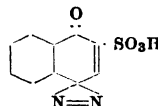


b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-14} ON_2$.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_6ON_2$.

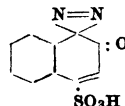
1. Sulfonsäure des Naphthochinon-(1.4)-mono-diazids $C_{10}H_6ON_2$ (Bd. XXIV, S. 192).

Naphthochinon-(1.4)-diazid-(4)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 4-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2), Bd. XVI, S. 589.



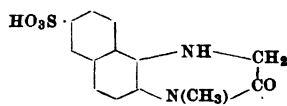
2. Sulfonsäure des Naphthochinon-(1.2)-diazids-(1) $C_{10}H_6ON_2$ (Bd. XXIV, S. 192).

Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4), Bd. XVI, S. 595.

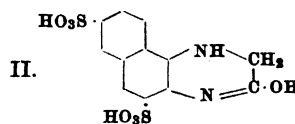
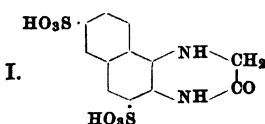


2. Sulfonsäuren des 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalins $C_{12}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 194).

1-Methyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalin]-sulfonsäure-(4)¹⁾ $C_{12}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), Acetaldehyd und Methylaminhydrochlorid in Soda-Lösung (LANGE, D. R. P. 196563; C. 1908 I, 1589; Frdl. 9, 1107). — Natriumsalz. Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren, schwer löslich in verd. Alkalilauge.



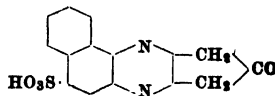
2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalin]-disulfonsäure-(8.4)¹⁾ bzw. 2-Oxy-3.4-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalin]-disulfonsäure-(8.4)¹⁾ $C_{12}H_{10}O_7N_2S_2$, Formel I bzw. II. B. Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) [erhältlich durch Nitrosierung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)], Acetaldehyd und Ammoniumchlorid in Soda-Lösung (LANGE, D. R. P. 196563; C. 1908 I, 1589; Frdl. 9, 1107). — Mononatriumsalz. Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilauge.



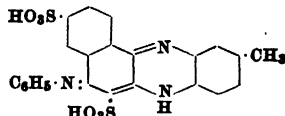
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

c) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-20} O N_2$.

3.3-Acetonylen-5.6-benzo-chinoxalin-sulfonsäure-(7) $C_{15}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 5.6-Benzo-chinoxalin-diessigsäure-(2.3)-sulfonsäure-(7) mit Wasser (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bf.* [3] 23, 450). — Enthält 1 H_2O , das bei 160° entweicht. Ist in wasserfreiem Zustand sehr hygroskopisch. Schmilzt noch nicht bei 230°.

d) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-22} O N_2$.

Anil der 7-Methyl-[benzo-1'2':1.2-phenazon-(3)]-disulfonsäure-(4.4') $C_{23}H_{17}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Anilino-7-methyl-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-disulfonsäure-(4.4'), Syst. No. 3781.

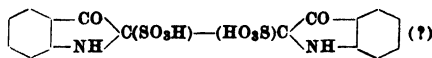


2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

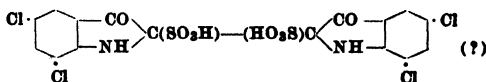
a) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-20} O_2 N_2$.

1. Sulfonsäuren des 3.3'-Dioxo-diindolinylns-(2.2') $C_{16}H_{11}O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 415).

3.3'-Dioxo-diindolinyln-(2.2')-disulfonsäure-(2.2') (P), dehydroindigoschweflige Säure $C_{16}H_{11}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KALB, *B.* 42, 3653; 45 [1912], 2136; K., BAYER, *B.* 45, 2154; MADE-LUNG, *B.* 57 [1924], 244; vgl. a. LEHMSTEDT, WIRTH, *B.* 61 [1928], 2044. — B. Das Dinatriumsalz entsteht beim Schütteln von Dehydroindigo (Bd. XXIV, S. 435) mit Natriumdisulfid-Lösung von 38–40° Bé. oder beim Kochen von 2.2'-Diacetoxy-3.3'-dioxo-diindolinyln-(2.2') (Dehydroindigodiacetat; S. 94) mit Natriumsulfit in verd. Alkohol (KALB, *B.* 42, 3653, 3658; D. R. P. 217477; *C.* 1910 I, 488; *Frdd.* 10, 362). — Lichtempfindlichkeit der Salze: K., *B.* 42, 3657. Das Dinatriumsalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Indigo-dämpfen (K., *B.* 42, 3654; D. R. P. 217477). Indigo entsteht quantitativ beim Kochen des Dinatriumsalzes mit Kaliumjodid in verd. Salzsäure (K., *B.* 42, 3655, 3659; D. R. P. 217477). Die Einw. von alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung führt je nach den Bedingungen zur Bildung von Indigo bezw. Indigweiß (K., *B.* 42, 3654, 3659; D. R. P. 217477). Das Dinatriumsalz wird beim Erhitzen in wäßr. Lösung nicht verändert; in alkal. Lösung bildet sich schon in der Kälte Indigo (K., *B.* 42, 3654; D. R. P. 217477). Ist gegen kalte verdünnte Säuren beständig; beim Erhitzen mit verd. Salzsäure entstehen Indigo und Isatin (K., *B.* 42, 3654, 3655, 3663; D. R. P. 217477). Beim Einleiten von Chlor in die kalte wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes erhält man 5.7.5'.7'-tetrachlor-dehydroindigoschwefligsaures Natrium; bei der Einw. der berechneten Mengen Brom auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht 5.5'-dibrom-bezw. 5.7.5'.7'-tetrabrom-dehydroindigoschwefligsaures Natrium (K., *B.* 42, 3655, 3656; D. R. P. 220173; *C.* 1910 I, 1200; *Frdd.* 10, 363, 364). — Verwendung in der Indigofärberei: K., *B.* 42, 3657; D. R. P. 222460; *C.* 1910 II, 119; *Frdd.* 10, 368. — $Na_2C_{16}H_{11}O_6N_2S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln von intensiv süßem Geschmack (K., *B.* 42, 3654, 3658). Unlöslich in Alkohol und indifferenten Lösungsmitteln (K., *B.* 42, 3654; D. R. P. 217477). 100 cm³ Wasser lösen bei 15° 8,4 g, bei 80° 15,4 g (K., *B.* 42, 3658). Die wäßr. Lösung ist gelb und fluoresciert schwach grün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün (K., *B.* 42, 3654; D. R. P. 217477). — $Na_2C_{16}H_{11}O_6N_2S_2 + 7H_2O$. Hellgelbe Prismen oder Platten (K., *B.* 42, 3658). — $K_2C_{16}H_{11}O_6N_2S_2 + 2H_2O$. Gelbe Prismen und Tafeln. Mäßig löslich in Wasser (K., *B.* 42, 3654, 3659). — Anilinsalz $2C_6H_7N + C_{16}H_{11}O_6N_2S_2$. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser (K., *B.* 42, 3654, 3660; D. R. P. 217477). Unlöslich in Alkohol und indifferenten Lösungsmitteln (K., D. R. P. 217477).



5.7.5'.7'-Tetrachlor-3.3'-dioxo-diindolinyln-(2.2')-disulfonsäure-(2.2') (P), 5.7.5'.7'-tetrachlor-dehydroindigoschweflige Säure $C_{16}H_5Cl_4O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Chlor in die kalte wäßrige Lösung von dehydroindigo-



schwefligsaurem Natrium (KALB, *B.* 42, 3656, 3663; D. R. P. 220173; *C.* 1910 I, 1200; *Frdl.* 10, 364). — Die Einw. des Lichts führt zur Bildung von 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo; dieses entsteht auch beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge (K., *B.* 42, 3655, 3657, 3663; D. R. P. 220173). Beim Behandeln mit Chromschwefelsäure erhält man 5.7-Dichlor-isatin (K., *B.* 42, 3663). — Verwendung in der Indigofärberei (K., *B.* 42, 3657; D. R. P. 222460; *C.* 1910 II, 119; *Frdl.* 10, 368). — Die Lösung der Salze in konz. Schwefelsäure ist blau (K., *B.* 42, 3656, 3657). — $\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_4\text{S}_2 + \text{aq.}$ Gelbe Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (K., D. R. P. 220173). — $\text{K}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_4\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Prismen (aus Wasser) (K., *B.* 42, 3663). — Anilinsalz $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_4\text{S}_2$. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Anilin (K., *B.* 42, 3663).

5.5'-Dibrom-3.3'-dioxo-diindolinyll-(2.2')-disulfonsäure-(2.2') (P), 5.5'-dibrom-dehydroindigoschweflige Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Neben 5.5'-Dibrom-indigo beim Behandeln von 5.5'-Dibrom-dehydroindigo mit Natriumdisulfid-Lösung (KALB, *B.* 42, 3655) oder beim Kochen von 5.5'-Dibrom-2.2'-diacetoxy-3.3'-dioxo-diindolinyll-(2.2') mit Natriumsulfid in verd. Alkohol (K., *B.* 42, 3660; D. R. P. 217477; *C.* 1910 I, 488; *Frdl.* 10, 362). Bei der Einw. von 2 Mol Brom auf dehydroindigoschwefligsaures Natrium in wäbr. Lösung bei ca. 5° (K., *B.* 42, 3655, 3660; D. R. P. 220173; *C.* 1910 I, 1200; *Frdl.* 10, 363). — Geht bei Belichtung in 5.5'-Dibrom-indigo über; dieser bildet sich auch bei der Einw. kalter verdünnter Natronlauge (K., *B.* 42, 3657). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 5.5'-Dibrom-indigo und 5-Brom-isatin (K., *B.* 42, 3655, 3663). Beim Behandeln mit Chromschwefelsäure erhält man 5-Brom-isatin (K., *B.* 42, 3661). — Verwendung in der Indigofärberei: K., *B.* 42, 3657; D. R. P. 222460; *C.* 1910 II, 119; *Frdl.* 10, 368. — $\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (K., *B.* 42, 3660). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (K., *B.* 42, 3656, 3657; D. R. P. 217477). — $\text{K}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Tafeln. Mäßig löslich in Wasser (K., *B.* 42, 3661). — Anilinsalz $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (K., *B.* 42, 3661).

5.7.5'.7'-Tetrabrom-3.3'-dioxo-diindolinyll-(2.2')-disulfonsäure-(2.2') (P), 5.7.5'.7'-tetrabrom-dehydroindigoschweflige Säure $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 4 Mol Brom auf dehydroindigoschwefligsaures Natrium in wäbr. Lösung unter Kühlung (KALB, *B.* 42, 3656, 3661, 3662; D. R. P. 220173; *C.* 1910 I, 1200; *Frdl.* 10, 363). — Krystallwasserhaltige, gelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in verd. Salzsäure (K., *B.* 42, 3662). — Die freie Säure zersetzt sich beim Aufbewahren in festem Zustand allmählich, schneller beim Erwärmen in wäbriger oder alkoholischer Lösung unter Bildung von 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo (K., *B.* 42, 3662). Dieser entsteht auch aus den Salzen durch Belichtung oder durch Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge (K., *B.* 42, 3657, 3663; D. R. P. 220173). Beim Behandeln mit Chromschwefelsäure erhält man 5.7-Dibrom-isatin (K., *B.* 42, 3662). Zersetzt sich bei der Einw. von Brom unter Bildung von Schwefelsäure (K., *B.* 42, 3656). — Verwendung in der Indigofärberei: K., *B.* 42, 3657; D. R. P. 222460; *C.* 1910 II, 119; *Frdl.* 10, 368. — $\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und indifferenten Lösungsmitteln (K., *B.* 42, 3661; D. R. P. 220173). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (K., *B.* 42, 3656, 3657; D. R. P. 220173). — $\text{K}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Blättchen oder Prismen (K., *B.* 42, 3662). — Anilinsalz $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Anilin (K., *B.* 42, 3662).

2. Sulfonsäure des 3.3'-Dioxo-7.7'-dimethyl-diindolinylls-(2.2') $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$.

3.3'-Dioxo-7.7'-dimethyl-diindolinyll-(2.2')-disulfonsäure-(2.2') (P) $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.2'-Diacetoxy-3.3'-dioxo-7.7'-dimethyl-diindolinyll-(2.2') mit Natriumsulfid in verd. Alkohol (KALB, D. R. P. 217477; *C.* 1910 I, 488; *Frdl.* 10, 362). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Anilinsalz. Löslich in Wasser.

b) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-22}\text{O}_2\text{N}_2$.

Indigo-sulfonsäure-(5) (Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure) $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von Indigo mit

konz. Schwefelsäure (CRUM, *Schweiggers J. f. Chem. u. Phys.* **38** [1823], 50; BERZELIUS, *Ann. Phys.* **10** [1827], 218; DUMAS, *A. ch.* [2] **63**, 268; [3] **2**, 220; *A.* **22**, 74; **48**, 340; HÄFFELY, *Gm.* **3**, 462; BLOXAM, *J. Soc. chem. Ind.* **25**, 736; *C.* **1906** II, 1533). — Blaue oder purpurrote Masse. Löslich in Wasser mit blauer Farbe, fast unlöslich in verd. Säuren (BER.). Die Salze sind purpurrot und lösen sich in Wasser oder Alkohol mit blauer Farbe (C.; BER.). — $KC_{16}H_{10}O_8N_2S_2$ (BL.; vgl. a. D.). Schwer löslich in Wasser (HÖNIG, *C.* **1899** II, 1052).

Indigo-disulfonsäure-(5.5'), Indigocarmin $HO_3S \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6H_4 \cdot SO_3H$ (Cörolinschwefelsäure) $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Indigo mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure auf 120—130° (GERLAND, D. R. P. 180097; *C.* **1907** I, 1371; *Frdl.* **8**, 440; vgl. CRUM, *Schweiggers J. f. Chem. u. Phys.* **38** [1823], 35; BERZELIUS, *Ann. Phys.* **10** [1827], 218; JOSS, *Berzelius' Jahresber.* **14** [1835], 316; DUMAS, *A. ch.* [2] **63**, 266; [3] **2**, 211; *A.* **22**, 75; **48**, 338; BLOXAM, *J. Soc. chem. Ind.* **25**, 736; *C.* **1906** II, 1533). Beim Behandeln von N-Phenyl-glycin mit rauchender Schwefelsäure (80% SO_3 -Gehalt) unterhalb 30°; man verdünnt die Lösung mit konz. Schwefelsäure und gießt auf Eis (HEYMANN, *B.* **24**, 1477, 3066; BAYER & Co., D. R. P. 63218; *Frdl.* **3**, 284; vgl. KNIETSCHE, *B.* **24**, 2086). Beim Erhitzen von [2-Carboxy-anilino]-malonsäurediäthylester mit 96%iger Schwefelsäure im Wasserbad (VORLÄNDER, KOETTITZ, *B.* **33**, 2467). Durch Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf das entwässerte Kaliumsalz der Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4) und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Alkalilauge unter Luftzutritt (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* **34**, 1860, 1862). Beim Erwärmen von Indoxylsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad (BAYER, *B.* **14**, 1743; VORLÄNDER, v. SCHILLING, *A.* **301**, 351). — Schwarzblaue Masse. Löslich in Wasser und Alkohol (BER.). Die wäbr. Lösung ist dunkelblau (BER.). Absorptionsspektrum in Wasser und Isoamylalkohol: VOGEL, *B.* **11**, 1365; vgl. a. VIERORDT, *Z. Biol.* **11**, 187; *Fr.* **17**, 310; WOLFF, *Fr.* **17**, 70. Absorptionsspektrum des Kaliumsalzes in festem Zustand: VOG., des Natriumsalzes in Lösung: EDER, *M.* **24**, 15. — Liefert beim Kochen mit Chromschwefelsäure Isatin-sulfonsäure-(5) (Bd. XXII, S. 414) (G. SCHLIEPER, A. SCHLIEPER, *A.* **120**, 1, 3). Einw. von Ferrisalzen: MARGARY, *G.* **13**, 375; vgl. a. BINZ, WALTER, *Ch. I.* **26**, 248 Anm. 3. Die blauen Lösungen der Salze werden durch Reduktionsmittel entfärbt; die Reduktion erfolgt besonders leicht in alkal. Lösung; die entfärbten Lösungen werden an der Luft wieder blau (BER.; vgl. a. CRUM). Bei der Einw. verd. Alkalilauge geht die blaue Farbe der Salze zunächst in Grün, dann in Gelb über (BER.). Beim Behandeln des Dinatriumsalzes mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge entsteht eine blaugrüne Additionsverbindung des Dinatriumsalzes mit 1 bis 2 Mol NaOH (BINZ, WA.). Beim Kochen des Dinatriumsalzes mit Soda-Lösung wird Kohlendioxyd entwickelt (BINZ, WA.). — Die Salze färben Wolle aus saurer Lösung blau (BER.). — Dinatriumsalz. Mikroskopische Nadeln (MAJMON bei HÖNIG, *C.* **1899** II, 1052; vgl. a. VOR., SCHU.). Schwer löslich in Wasser (Hö.). — $K_2C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$. Dunkelblaue Blättchen (DU.). Unlöslich in Alkohol und Äther (CRUM). Löslich in 140 Tln. kaltem Wasser (CRUM; BER.); leicht löslich in siedendem Wasser (BER.). — $BaC_{16}H_{10}O_8N_2S_2$. Dunkelblaue Schuppen (BER.). Sehr schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser (BER.; DU.).

Indigo-disulfonsäure-(6.6') $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) mit Natriumhydroxyd unter Luftabschluß auf 220—230° und nachfolgende Oxydation an der Luft (KALLE & Co., D. R. P. 143141; *C.* **1903** II, 272; *Frdl.* **7**, 272). Durch Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das entwässerte Kaliumsalz der Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Alkalilauge bei Luftzutritt (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* **34**, 1860). — Natriumsalz. Rotstichig blauer Niederschlag. Die wäbr. Lösung ist grünlichblau.

5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo-disulfonsäure-(4.4' oder 6.6') $C_{16}H_4O_8N_2Cl_4S_2 = HO_3S \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. B. Aus N-[2.4-Dichlor-phenyl]-glycin und rauchender Schwefelsäure (60% SO_3 -Gehalt) unter Kühlung; man verdünnt mit konz. Schwefelsäure und gießt auf Eis (SCHWALBE, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3799, 3801). — Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser mit blaugrüner Farbe. Lichtabsorption in wäbr. Lösung: SCH., J. — Färbt Wolle blautichig grün.

Indigo-trisulfonsäure-(5.7.5') $C_{16}H_8O_{11}N_2S_3$, s. $HO_3S \cdot \text{C}_6H_3Cl_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6H_3Cl_3 \cdot SO_3H$ nebenstehende Formel. B. Aus Indigo und rauchender Schwefelsäure (15% SO_3 -Gehalt) bei ca. 50° (HÖNIG, *C.* **1899** II, 1052; BLOXAM, *J. Soc. chem. Ind.* **25**, 736;

C. 1906 II, 1533; vgl. a. JUILLARD, *Bl.* [3] 7, 620). — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$. Dunkelblaue, mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$. Kupferrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem 65%igem Alkohol und in kaltem Wasser (H.). — $\text{K}_2\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$. Blauviolette Blättchen (aus verd. Alkohol) (H.), blaue Nadeln (aus Wasser) (B.). Löslich in Wasser (H.). — $\text{Ba}_2(\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_2)_2$. Hellblau, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (H.).

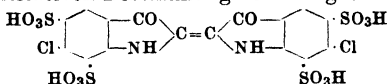
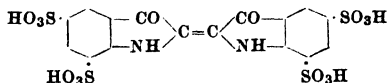
Indigo-tetrasulfonsäure - (5.7.5'.7')

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{14}\text{N}_2\text{S}_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Indigo und rauchender Schwefelsäure (50% SO_3 -Gehalt) bei 110° (BLOXAM, *J. Soc. chem. Ind.* 25, 737; C.

1906 II, 1533; vgl. a. JUILLARD, *Bl.* [3] 7, 620). — $\text{Na}_4\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{14}\text{N}_2\text{S}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Rotbraune Blättchen. Löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser (J.). — $\text{K}_4\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{14}\text{N}_2\text{S}_4$. Rote Krystalle (aus Wasser) (B.). Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Indigo: B.

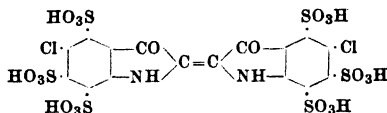
6.8'-Dichlor-indigo-tetrasulfonsäure-

(5.7.5'.7') $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus N-[3-Chlor-phenyl]-glycin und rauchender Schwefelsäure (60% SO_3 -Gehalt) unter Kühlung; man verdünnt mit konz. Schwefelsäure und gießt auf Eis (SCHWALBE, JOCHHEIM, *B.* 41, 3799, 3801). — Löslich in Amylalkohol, aus dieser Lösung durch Petroläther oder Benzol fällbar. Leicht löslich in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe. Lichtabsorption in wäßr. Lösung: SCH., J. — Färbt Wolle grünstichig blau.



5.5'-Dichlor-indigo-hexasulfonsäure-

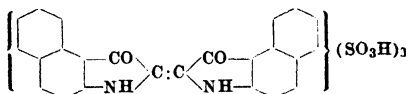
(4.6.7.4'.6'.7') $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_6$, s. nebenstehende Formel. B. Aus N-[4-Chlor-phenyl]-glycin und rauchender Schwefelsäure (60% SO_3 -Gehalt) unter Kühlung; man verdünnt mit konz. Schwefelsäure und gießt auf Eis (SCHWALBE, JOCHHEIM, *B.* 41, 3799, 3801). — Löslich in Amylalkohol, aus dieser Lösung durch Petroläther oder Benzol fällbar. Leicht löslich in kaltem Wasser mit grüner Farbe. Lichtabsorption in wäßr. Lösung: SCH., J. — Färbt Wolle grün.



c) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-34}\text{O}_2\text{N}_2$.

[4.5;4'.5'-Dibenzo-indigo]-trisulfonsäure- (x.x.x), „β-Naphthalinindigo-trisulfonsäure“

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Aufbewahren von 4.5;4'.5'-Dibenzo-indigo mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3 -Gehalt) (WICHELHAUS, *B.* 32, 1238). — Färbt Wolle bläulichgrün. — $\text{K}_3\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3$ (bei 180°). Nadeln.

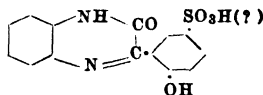


[4.5;4'.5'-Dibenzo-indigo]-tetrasulfonsäure- (x.x.x.x), „β-Naphthalinindigo-tetrasulfonsäure“ $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{S}_4 = \text{N}_2\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_4$. B. Aus 4.5;4'.5'-Dibenzo-indigo beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3 -Gehalt) auf 50–60° oder beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 110° (WICHELHAUS, *B.* 32, 1239). — Färbt Wolle bläulichgrün. — $\text{K}_4\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{S}_4$.

F. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

2-[2-Oxy-5(p)-sulfo-phenyl]-chinoxalon-(3) $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$,

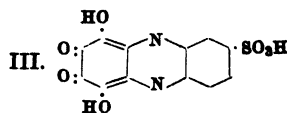
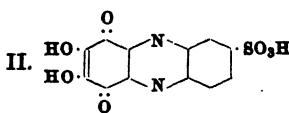
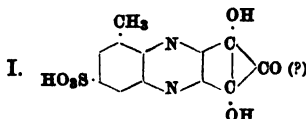
s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Beim Erwärmen von 2-[2-Oxy-phenyl]-chinoxalon-(3) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MARCHLEWSKI, SOSNOWSKI, *B.* 34, 1111). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300° (M., S., *B.* 34, 1111). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (M., S., *B.* 34, 1111). Sehr leicht löslich in Alkalilauge (M., S., *B.* 34, 1111). — Bei



der trocknen Destillation des Bariumsalses bildet sich Cumarophenazin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{C:N} \\ \diagdown \text{O:C:N} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$ (Syst. No. 4497) (M., S., *B.* 34, 2295, 2296). — $\text{NaC}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln (M., S., *B.* 34, 1111). — $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{S})_2$ (bei 130°). Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (M., S., *B.* 34, 1111).

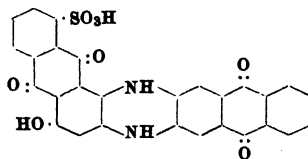
6(oder 7)-Chlor-2-[2-oxy-5(p)-sulfo-phenyl]-chinoxalon-(3) $C_{14}H_9O_2N_2ClS$ = $C_6H_5Cl \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_3H \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 6(oder 7)-Chlor-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalon-(3) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KOCZYŃSKI, MARCILEWSKI, *B.* 35, 4335). — $NaC_{14}H_9O_2N_2ClS + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $Ba(C_{14}H_9O_2N_2ClS)_2$ (bei 125°). Krystalle (aus Wasser).

Oxy-oxo-sulfonsäure $C_{13}H_9O_6N_2S$, Formel I, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von 5.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Krokonsäure (Bd. VIII, S. 488) (NIETZKI, POLLINI, *B.* 23, 140). — $KC_{13}H_9O_6N_2S + H_2O$. Fast schwarze, grünglänzende Nadeln.



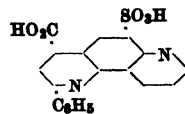
2.3(besz. 1.4) - Dioxy - 1.4(besz. 2.3) - dioxy - 1.4(besz. 2.3) - dihydro - phenazin-sulfonsäure-(8), 2.3(besz. 1.4)-Dioxy-phenazinchinon-(1.4 bezw. 2.3)-sulfonsäure-(8) $C_{13}H_9O_6N_2S$, Formel II bezw. III, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von Phenylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit Rhodizonsäure (Bd. VIII, S. 535) (NIETZKI-A. W. SCHMIDT, *B.* 21, 1229). — Braungelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

3 - Oxy - 1'.4'.1''.4'' - tetraoxo - 9.10.1'.4'.1''.4'' - hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':6.7-phenazin]-sulfonsäure-(8)¹⁾, 4'-Oxy-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3;2''.3'':5.6-pyrazin]-sulfonsäure-(8)¹⁾ $C_{28}H_{19}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Diamino-anthrachinon mit dem Anilinsalz der 1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8) in Phenol bei Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 178130; *C.* 1907 I, 775; *Frdl.* 8, 347). — Blauer Niederschlag. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün. — Gibt eine braune Hydrosulfit-Küpe. Färbt Baumwolle blaugrün.

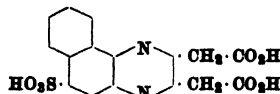


G. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

6-Phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8)-sulfonsäure-(10) $C_{19}H_{13}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) mit Schwefelsäure von 20% SO_3 -Gehalt auf 200° (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* 33, 2932). — Pulver. Zersetzt sich gegen 310°. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{19}H_{13}O_5N_2S$. Pulver. Leicht löslich in Wasser.



5.6 - Benzo - chinoxalin - diessigsäure - (2.3) - sulfonsäure-(7) $C_{20}H_{13}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen des Diäthylesters mit kalter verdünnter Kalilauge (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 449). — Braune Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 275°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser 2.3-Acetonphenol-5.6-benzo-chinoxalin-sulfonsäure-(7) (S. 302).

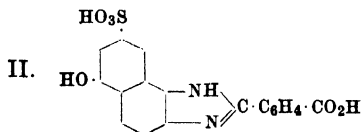
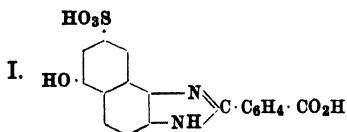


Diäthylester $C_{20}H_{20}O_5N_2S = N_2C_{11}H_7(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit Ketipinsäure-diäthylester in Eisessig (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] 23, 449). — Gelbgrüne Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 285°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

¹⁾ Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

H. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

5'-Oxy-2-[2-carboxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7')¹⁾
 $C_{18}H_{13}O_6N_2S$, Formel I bezw. II. B. Durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf 5.6-Di-



amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in neutral gehaltener Lösung und nachfolgendes Kochen mit Mineralsäure (BAYER & Co., D.R.P. 172319; *C.* 1906 II, 644; *Frdl.* 8, 697). — Gibt bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid einen roten Azofarbstoff.

VI. Selenonsäuren.

3(bzw. 5)-Methyl-pyrazol-selenonsäure-(5 bzw. 3) $C_4H_5O_3N_2Se =$
 $HO_3Se \cdot \overset{HC}{\underset{\parallel}{C}} \cdot NH \cdot \overset{HC}{\underset{\parallel}{N}} \cdot CH_3$ bzw. $HO_3Se \cdot \overset{HC}{\underset{\parallel}{C}} \cdot N \cdot \overset{HC}{\underset{\parallel}{N}} \cdot NH$

Anhydro-[1-phenyl-5-seleno-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd], Selenopyrin-trioxyd $C_{11}H_{12}O_3N_2Se =$
 $O \cdot SeO_2 \cdot \overset{HC}{\underset{\parallel}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{HC}{\underset{\parallel}{N}} \cdot CH_3$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine

wäßr. Lösung von Selenopyrin (Bd. XXIV, S. 59) (MICHAELIS, *A.* 320, 37). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170° . Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure die Verbindung $C_{11}H_{12}N_2Cl_2Se$ (Bd. XXIV, S. 59). Bromwasserstoffsäure erzeugt die Verbindung $C_{11}H_{12}N_2Br_2Se$ (Bd. XXIV, S. 60).

¹⁾ Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

VII. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_n H_{2n+1} N_3$.

2-Amino- Δ^2 -imidazolin (N.N'-Äthylen-guanidin) $C_3H_7N_3$ =

$$\begin{array}{c} H_2C-N \\ | \quad \diagup \\ H_2C-NH \end{array} C=NH_2$$
 ist desmotrop mit Imidazolidon-(2)-imid, Bd. XXIV, S. 3.

2. Monoamine $C_n H_{2n-1} N_3$.

1. Amine $C_3H_5N_3$.

1. **3 (bezw. 5) - Amino-pyrazol** $C_3H_5N_3$ =
$$\begin{array}{c} HC-C-NH_2 \\ | \quad | \quad | \\ HC-NH-N \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} HC=C-NH_2 \\ | \quad | \\ HC-N-NH \end{array}$$

ist desmotrop mit Pyrazolon-(3 bzw. 5)-imid, Bd. XXIV, S. 14.

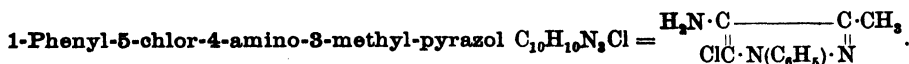
2. **4-Amino-pyrazol** $C_3H_5N_3$ =
$$\begin{array}{c} H_2N-C-CH \\ | \quad | \quad | \\ HC-NH-N \end{array}$$
. B. Aus 4-Nitro-pyrazol durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (KNORR, B. 37, 3520). Beim Erhitzen von Isoxanthin (Syst. No. 4135) mit 36%iger Salzsäure im Rohr anfangs auf 150°, dann auf 180° bis 190° (WOLLERS, A. 323, 281). — Hygroskopische Krystalle (durch Sublimation im Wasserstoffstrom). F: 80—82° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Chloroform, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther, Ligroin und Benzol (K.). — Verändert sich langsam beim Aufbewahren an der Luft; alkalische Lösungen nehmen rasch Sauerstoff auf und werden erst violettrot und dann schwarz (K.). Beim Diazotieren und folgenden Behandeln mit Kaliumjodid erhält man 4-Jod-pyrazol (K.). — $C_3H_5N_3 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol) (K.). Sehr leicht löslich (W.). — $C_3H_5N_3 + 2HNO_3$ (K.). Nadeln (aus Wasser) (W.). — Pikrat $C_3H_5N_3 + 2C_6H_5O_7N_3$. F: 193—194° (K.). — Pikrolonat $C_3H_5N_3 + C_{10}H_8O_8N_4$. F: 242° (K.).

1-Benzoyl-4-benzamino-pyrazol $C_{17}H_{15}O_3N_3$ =
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C-CH \\ | \quad | \quad | \\ HC-N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N \end{array}$$
.
B. Aus 4-Amino-pyrazol-hydrochlorid durch Behandeln mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WOLLERS, A. 323, 283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (W.; KNORR, B. 37, 3520).

1-Phenyl-4-[4(°)-amino-anilino]-pyrazol $C_{15}H_{14}N_4$ =
$$\begin{array}{c} H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C-CH \\ | \quad | \quad | \\ HC-N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$$
. Diese Konstitution kommt nach MICHAELIS, SCHÄFER, A. 407 [1915], 232, 272 einer von ZINCKE, KEGEL, B. 22, 1482 beschriebenen, bei 4-Benzol-azo-1-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3784) aufgeführten Verbindung $C_{15}H_{14}N_4$ vom Schmelzpunkt 192—193° zu.

2. Amine $C_4H_7N_3$.

1. **4-Amino-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazol** $C_4H_7N_3$ =
$$\begin{array}{c} H_2N-C-CH_3 \\ | \quad | \quad | \\ HC-NH-N \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} H_2N-C=CH_2 \\ | \quad | \\ HC-N-NH \end{array}$$
.



B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol durch Reduktion mit Zinn und Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (Höchstler Farbw., D. R. P. 153861; C. 1904 II, 680; *Frdl.* 7, 637). — Tafeln (aus Petroläther). F: 49°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220°.



bezw. $\begin{array}{c} HC= C \cdot CH_3 \\ | \\ H_2N \cdot C \cdot N \cdot NH \end{array}$. Derivate, die sich von den desmotropen Formen 3-Methyl-pyrazolon-(5)-imid und 5-Methyl-pyrazolon-(3)-imid ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierungen Bd. XXIV, S. 25 ff. abgehandelt.

1-Phenyl-5-dimethylamino-3-methyl-pyrazol $C_{13}H_{16}N_3 =$
 $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (CH_3)_2N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$ B. Aus Dimethylamin und Antipyrinchlorid (Bd. XXIII, S. 56) beim Erhitzen im Rohr auf 150° (MICHAELIS, A. 339, 148). — Hellgelbes Öl. Kp: 297°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

1-Phenyl-5-dimethylamino-2,3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{16}ON_3 =$
 $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (CH_3)_2N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH \end{array}$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{16}N_3 \cdot I$. B. Aus Iminopyrin-carbonat (Bd. XXIV, S. 35) durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 125° (STOLZ, B. 36, 3286). Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

1-Phenyl-5-diäthylamino-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{18}N_3 =$
 $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (C_2H_5)_2N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$ B. Aus Diäthylamin und Antipyrinchlorid (Bd. XXIII, S. 56) beim Erhitzen im Rohr auf 150° (MICHAELIS, A. 339, 149). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 306—307°. Leicht löslich in Säuren. — $2C_{14}H_{18}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen. F: 168°.

1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol, Pseudoanilopyrin $C_{17}H_{17}N_3 =$
 $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (C_6H_5)(CH_3)N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$ B. Aus Antipyrinchlorid (Bd. XXIII, S. 56) beim Erhitzen mit Methylanilin auf 200° (MICHAELIS, HEPNER, B. 36, 3278). Aus 1-Phenyl-5-methylanilino-2,3-dimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) beim Erhitzen (M., H., B. 36, 3277). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5° (M., H.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; leicht löslich in Säuren (M., H.). — Liefert beim Behandeln mit wäbr. Natriumnitrit-Lösung in Eisessig 4-Nitroso-pseudoanilopyrin (S. 313) (M., MIELECKE, B. 40, 4482). Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110—115° entsteht 1-Phenyl-5-methylanilino-2,3-dimethyl-pyrazoliumjodid (M., H.). — $2C_{17}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 208—212° (Zers.) (M., H.).

1-Phenyl-5-methylanilino-2,3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{21}ON_3 =$
 $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (C_6H_5)(CH_3)N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH \end{array}$ bzw. desmotrope Form. — Jodid, Anilopyrin-pseudojodmethylat, Pseudoanilopyrin-jodmethylat $C_{18}H_{20}N_3 \cdot I$. B. Aus Anilopyrin (Bd. XXIV, S. 35) beim Behandeln mit Methyljodid (MICHAELIS, HEPNER, B. 36, 3277). Aus Pseudoanilopyrin (s. o.) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110—115° (M., H.). Platten. F: 194°. Liefert beim Erhitzen Pseudoanilopyrin und Methyljodid.

2-Äthyl-1-phenyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{23}ON_3 =$
 $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (C_6H_5)(CH_3)N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot OH \end{array}$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{22}N_3 \cdot I$. B. Aus 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 37) beim Erwärmen mit Methyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4485). Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

2-Propyl-1-phenyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON_3 =$
 $\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (C_6H_5)(CH_3)N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3 \cdot C_2H_5) \cdot OH \end{array}$ bzw. desmotrope Form. — Jodid. B. Aus 2-Propyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 38) beim Behandeln mit Methyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4486). F: 179°.

1-Phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{19}N_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 2-Äthyl-1-phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazoliumjodid (s. u.) beim Erhitzen (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4485). — Gelbes Öl. $K_{p_{20}}$: 235°. Löslich in verd. Salzsäure; wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser gefällt. — Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr 2-Äthyl-1-phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazoliumjodid. — $2C_{18}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 189°.

1-Phenyl-5-äthylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{21}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid, Anilopyrin-pseudojodäthylat $C_{19}H_{21}N_3 \cdot I$. B. Aus Anilopyrin (Bd. XXIV, S. 35) beim Erwärmen mit Äthyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, HEPNER, B. 36, 3277). Krystalle. F: 184—185°.

2-Äthyl-1-phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{23}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{20}H_{23}N_3 \cdot I$. B. Aus 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 37) beim Erwärmen mit Äthyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4485). Aus 1-Phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr (M., M.). Krystalle. F: 146°. Liefert beim Erhitzen 1-Phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol.

2-Propyl-1-phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{21}H_{27}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid. B. Aus 2-Propyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 38) beim Behandeln mit Äthyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4486). F: 118°.

1-Phenyl-5-propylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{21}N_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 2-Propyl-1-phenyl-5-propylanilino-3-methyl-pyrazoliumjodid (s. u.) bei der Destillation im Vakuum (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4486). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Chloroplatinat. F: 156°.

1-Phenyl-5-propylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid, Anilopyrin-pseudojodpropylat $C_{20}H_{25}N_3 \cdot I$. B. Aus Anilopyrin (Bd. XXIV, S. 35) beim Behandeln mit Propyljodid (MICHAELIS, HEPNER, B. 36, 3277). Krystalle. F: 134°.

2-Äthyl-1-phenyl-5-propylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{21}H_{27}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{21}H_{27}N_3 \cdot I$. B. Aus 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 37) beim Behandeln mit Propyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4485). Blättchen. F: 107°.

2-Propyl-1-phenyl-5-propylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{22}H_{29}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid. B. Aus 2-Propyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 38) beim Behandeln mit Propyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4486). F: 154—155°. Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 1-Phenyl-5-propylanilino-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-2-benzyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{24}H_{25}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid. B. Aus 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 40) beim Behandeln mit Methyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4487). F: 137°.

1-Phenyl-2-benzyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{25}H_{27}ON_3 =$

$\text{HC} \xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid. B. Aus $C_6H_5(C_6H_5)N \cdot \dot{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{N}(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$

1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 40) beim Behandeln mit Äthyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4487). F: 149°.

1-Phenyl-2-benzyl-5-propylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{26}H_{29}ON_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. — Jodid. B. Aus 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 40) beim Behandeln mit Propyljodid (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4487). F: 159°.

1-Phenyl-5-methylbenzylamino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{19}N_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Aus Antipyrinchlorid (Bd. XXIII, S. 56) beim Erhitzen mit Methylbenzylamin auf 200° (MICHAELIS, A. 339, 169). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methylbenzylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) (MICHAELIS, A. 339, 169, 175). — Dickes gelbes Öl. Kp_{20} : 242°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren. — $2C_{18}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbrauner Niederschlag. F: 74°.

1-Phenyl-5-methylbenzylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
 $C_{19}H_{23}ON_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{23}N_3 \cdot I$. B. Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzylimid (Bd. XXIV, S. 35) beim Behandeln mit Methyljodid (MICHAELIS, A. 339, 174). Prismen (aus Wasser, Alkohol oder Äther). F: 115°. Wird an der Luft gelblich. Liefert beim Erhitzen 1-Phenyl-5-methylbenzylamino-3-methyl-pyrazol und Methyljodid.

1-Phenyl-5-benzylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{21}N_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Aus 1-Phenyl-2-benzyl-5-benzylanilino-3-methyl-pyrazoliumchlorid (s. u.) bei der Destillation im Vakuum (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4488). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 83°. Kp_{15} : 260°. — $2C_{23}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

1-Phenyl-2-benzyl-5-benzylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{30}H_{29}ON_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. — Chlorid. B. Aus 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 40) beim Erwärmen mit Benzylchlorid auf dem Wasserbad (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4487). Nadeln mit $2H_2O$. F: 75°.

1-Phenyl-5-dibenzylamino-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{23}N_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 B. Aus 1-Phenyl-5-dibenzylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid oder -jodid (s. u.) beim Erhitzen (MICHAELIS, A. 339, 170, 175). — Krystalle. F: 106°. Kp_{15} : 272°. — $C_{24}H_{23}N_3 + HCl$. Nadeln. F: 148°. — $2C_{24}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Prismen. F: 178°.

1-Phenyl-5-dibenzylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{25}H_{27}ON_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. B. Das Chlorid entsteht aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzylimid (Bd. XXIV, S. 35) beim Erwärmen mit Benzylchlorid (MICHAELIS, A. 339, 175). — Das Chlorid und das Jodid liefern beim Erhitzen 1-Phenyl-5-dibenzylamino-3-methyl-pyrazol. — Chlorid $C_{25}H_{27}N_3 \cdot Cl$. Prismen (aus Chloroform). F: 80°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. — Jodid $C_{25}H_{27}N_3 \cdot I$. B. Aus dem Chlorid beim Behandeln mit Kaliumjodid in wäBr. Lösung (M.). Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 158°.

1-Phenyl-5-[methyl- α -naphthyl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
 $C_{21}H_{23}ON_3 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{CH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{21}H_{23}N_3 \cdot I$. B. Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)- α -naphthylimid (Bd. XXIV, S. 36) beim Erwärmen mit Methyljodid und wenig Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, A. 339, 184). Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 210°.

1-β-Naphthyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{21}H_{18}N_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-β-Naphthyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (Bd. XXIII, S. 59) beim Erhitzen mit 2 Mol Methylanilin auf 200° (MICHAELIS, A. 339, 190). Aus 1-β-Naphthyl-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) beim Erhitzen (M.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113°. Kp₁₅: 245°. — $2C_{21}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln mit 2 H₂O. F: 132°.

1-β-Naphthyl-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{22}H_{20}ON_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{22}H_{20}ON_2 \cdot I$. *B.* Aus 1-β-Naphthyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 41) beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, A. 339, 186). Krystalle (aus Wasser). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Liefert beim Erhitzen 1-β-Naphthyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-acetylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{21}O_2N_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{21}O_2N_2 \cdot I$. $(CH_3 \cdot CO)(C_6H_5)N \cdot \text{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{N}(CH_3) \cdot OH$ *B.* Aus Anilopyrin (Bd. XXIV, S. 35) beim Behandeln mit Acetylchlorid und Umsetzen des entstandenen zerfließlichen Chlorids mit Kaliumjodid (MICHAELIS, A. 339, 179). Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Äthyl-1-phenyl-5-acetylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{23}O_2N_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid. F: 180,5° $(CH_3 \cdot CO)(C_6H_5)N \cdot \text{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{N}(C_2H_5) \cdot OH$ (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4485).

1-β-Naphthyl-5-acetylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{23}H_{23}O_2N_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{23}H_{23}O_2N_2 \cdot I$. $(CH_3 \cdot CO)(C_6H_5)N \cdot \text{C} \cdot N(C_{10}H_7) \cdot \text{N}(CH_3) \cdot OH$ *B.* Aus 1-β-Naphthyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 41) beim Behandeln mit Acetylchlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Kaliumjodid (MICHAELIS, A. 339, 188). Prismen (aus Alkohol). F: 187°.

1-Phenyl-5-[benzyl-acetyl-amino]-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{19}ON_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-[benzyl-acetyl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (s. u.) bei der Destillation im Vakuum (MICHAELIS, A. 339, 168). — Blättchen (aus Chloroform). F: 114°. Kp₁₅: 240—245°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{19}H_{19}ON_2 + HCl$. Blättchen. F: 203°.

1-Phenyl-5-[benzyl-acetyl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzylimid (Bd. XXIV, S. 35) beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther (MICHAELIS, A. 339, 176). — Das Chlorid liefert bei der Destillation im Vakuum 1-Phenyl-5-[benzyl-acetyl-amino]-3-methyl-pyrazol (M., A. 339, 168). — Chlorid. Zerfließliche, krystalline Masse. — Jodid $C_{20}H_{23}ON_2 \cdot I$. Krystalle. F: 156°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-5-benzoylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{19}ON_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (S. 313) bei der Destillation im Vakuum (MICHAELIS, A. 339, 180). — F: 135°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{24}H_{21}O_2N_2 =$

$\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht aus Anilopyrin (Bd. XXIV, S. 35) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Äther (MICHAELIS, A. 339, 176). — F: 135°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

LIS, A. 339, 179). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen 1-Phenyl-5-benzoylanilino-3-methyl-pyrazol. — Chlorid $C_{24}H_{21}ON_3 \cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{24}H_{21}ON_3 \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 210°.

2-Äthyl-1-phenyl-5-benzoylanilino-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{25}H_{25}O_2N_3 =$

$$\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ (C_6H_5 \cdot CO)(C_6H_5)N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N}(C_2H_5) \cdot OH \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. — Jodid. F: 187° (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4485).

1-β-Naphthyl-5-benzoylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{27}H_{21}ON_3 =$

$$\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ (C_6H_5 \cdot CO)(C_6H_5)N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_{10}H_7) \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 B. Aus 1-β-Naphthyl-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (s. u.) durch Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, A. 339, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Kp₁₃: 265°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löslich in konz. Säuren.

1-β-Naphthyl-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{28}H_{25}O_2N_3 =$

$$\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ (C_6H_5 \cdot CO)(C_6H_5)N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_{10}H_7) \cdot \overset{||}{N}(CH_3) \cdot OH \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. B. Das Chlorid entsteht aus 1-β-Naphthyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 41) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Benzol (MICHAELIS, A. 339, 187). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen 1-β-Naphthyl-5-benzoylanilino-3-methyl-pyrazol. Bei Einw. von Natronlauge auf das Chlorid entsteht 1-β-Naphthyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil. — Chlorid. Hygroskopische Kristalle. — Jodid $C_{28}H_{25}ON_3 \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 171° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $2C_{28}H_{24}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Hellroter, amorpher Niederschlag. F: 242°.

1-Phenyl-5-[benzyl-benzoyl-amino]-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{21}ON_3 =$

$$\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ (C_6H_5 \cdot CO)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 B. Aus 1-Phenyl-5-[benzyl-benzoyl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (s. u.) beim Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, A. 339, 168). — Krystalle (aus Chloroform). F: 121°. Kp₁₃: 253°.

1-Phenyl-5-[benzyl-benzoyl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$\begin{array}{c} HC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ C_{25}H_{25}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot CO)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N}(CH_3) \cdot OH \end{array}$$
 bzw. desmotrope Form. B. Das Chlorid entsteht aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzylimid (Bd. XXIV, S. 35) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Benzol (MICHAELIS, A. 339, 176). — Chlorid $C_{25}H_{24}ON_3 \cdot Cl$. Krystalle (aus Chloroform). F: 100°. — Jodid $C_{25}H_{24}ON_3 \cdot I$. Krystalle. F: 51°. — $2C_{25}H_{24}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Hellbraunes, krystallines Pulver. F: 206°.

1-Phenyl-4-chlor-5-dichloramino-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_3Cl_3 =$

$$\begin{array}{c} ClC \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ Cl_2N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, SCHÄFER, A. 397 [1913], 121. — B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (Bd. XXIV, S. 25) in Chloroform (M., A. 339, 143). — Gelbliche, krystalline Masse. F: 60° (M., SCH.). Löslich in Alkohol und Äther (M.). — $C_{10}H_8N_3Cl_3 + HCl$. Nadeln (aus Chloroform). F: 110° (M., SCH.). Unlöslich in Äther (M.).

1-Phenyl-4-nitroso-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol, 4-Nitroso-pseudoanilopyrin $C_{17}H_{16}ON_4 =$

$$\begin{array}{c} ON \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ (C_6H_5)(CH_3)N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 B. Beim Eintragen einer wäßr. Natriumnitrit-Lösung in eine Lösung von Pseudoanilopyrin (S. 309) in Eisessig (MICHAELIS, MIELECKE, B. 40, 4482). — Dunkelgrüne Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr schwer in Petroläther. — Gibt mit Phenol in Schwefelsäure eine rote Färbung; beim Verdünnen mit viel Wasser und Übersättigen mit Natronlauge geht die Farbe in Grün über. — $C_{17}H_{16}ON_4 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 156° (Zers.). Spaltet an der Luft sowie bei Einw. von Wasser sofort Chlorwasserstoff ab.

1-Phenyl-4-nitroso-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{18}ON_4 =$

$$\begin{array}{c} ON \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3 \\ || \quad \quad \quad || \\ (C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 B. Aus 1-Phenyl-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol in Eis-

essig beim Behandeln mit Natriumnitrit in Wasser (MICHAELIS, MIELECKE, *B.* 40, 4486). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 98°. — $C_{15}H_{20}ON_4 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 140° (Zers.).

1-Phenyl-4-nitroso-5-propylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{15}H_{20}ON_4 =$
 $ON \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-propylanilino-3-methyl-pyrazol
 $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_3)N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$
 in Eisessig beim Behandeln mit Natriumnitrit in Wasser (MICHAELIS, MIELECKE, *B.* 40, 4487). — Grüne Krystalle. F: 73°. — $C_{15}H_{20}ON_4 + HCl$. Gelb. F: 129°.

1-Phenyl-4-nitroso-5-benzylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{20}ON_4 =$
 $ON \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-benzylanilino-3-methyl-pyrazol
 $(C_6H_5 \cdot CH_3)(C_6H_5)N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$
 beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, MIELECKE, *B.* 40, 4488). — Hellgrüne Nadeln. F: 70°. — $C_{23}H_{20}ON_4 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 134°.

3. Amine $C_5H_5N_3$.

1. 5 (bezw. 3)-Amino-3.4 (bezw. 4.5)-dimethyl-pyrazol $C_5H_5N_3 =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $H_2N \cdot C \cdot NH \cdot N$ bzw. $H_2N \cdot C \cdot N \cdot NH$

1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{13}N_3 =$ $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ ist des-
 $H_2N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$
 motrop mit 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid, Bd. XXIV, S. 64.

1-Phenyl-5-dimethylamino-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON_3 =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{14}H_{20}N_3 \cdot I$. *B.* Aus
 $(CH_3)_2N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$
 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5)-methyylimid (Bd. XXIV, S. 65) beim Erwärmen mit
 Methyljodid in Benzol auf dem Wasserbad (STOLZ, *B.* 36, 3289). Krystalle (aus Alkohol),
 Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 130°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloro-
 form, unlöslich in Benzol.

2. 4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazol $C_5H_5N_3 =$ $H_2N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$

4-Amino-1.3.5-trimethyl-pyrazol $C_6H_{11}N_3 =$ $H_2N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Aus
 $CH_3 \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot N$
 4-Nitro-1.3.5-trimethyl-pyrazol durch Reduktion mit Zinn in salzsaurer Lösung (KNORR, *B.* 28, 717). — Krystalle (aus Ligroin und Toluol). F: 102–104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert beim Diazotieren und folgenden Behandeln mit Kaliumjodid 4-Jod-1.3.5-trimethyl-pyrazol. — $C_6H_{11}N_3 + 2HCl$.

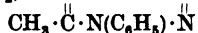
4-[2.4-Dinitro-benzalamino]-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{15}H_{11}O_4N_6 =$
 $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol beim Kochen mit
 $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$
 2.4-Dinitro-toluol in Alkohol bei Gegenwart von Soda (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 668). — Rotbraune Stäbchen und hellgelbe Tafeln (aus Alkohol); gelbbraune Nadeln (aus Methanol), die bei 195° in eine rote Modifikation übergehen. F: 212°. Löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. — Kaliumsalz. Purpurrot. — Kupfersalz. Blau.

1-p-Tolyl-4-[2.4.6-trinitro-benzalamino]-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{15}H_{11}O_6N_6 =$
 $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-p-Tolyl-4-nitroso-3.5-di-
 $CH_3 \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
 methyl-pyrazol mit 2.4.6-Trinitro-toluol in Aceton bei Gegenwart von Natronlauge (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 670). — Orangefarbene Nadeln (aus Toluol). F: 235°. Leicht löslich in heißem Benzol und Toluol, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; beim Erwärmen sowie beim Zufügen von Wasser entfärbt sich die Lösung.

4-[4-Nitro- α -cyan-benzalamino]-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{15}H_{11}O_3N_5 =$
 $NC \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2) : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol beim Erwärmen
 $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$
 mit 4-Nitro-benzolcyanid bei Gegenwart von Piperidin oder in Alkohol bei Gegenwart von

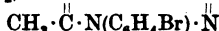
Ammoniak (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 666, 667). — Gelbe Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ (aus Alkohol). Wird beim Erwärmen unter Wasseraufgabe orangefarbt. F: 220° . Löslich in Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.

1-Phenyl-4-[4-nitro- α -cyan-benzalamin]-3.5-dimethyl-pyrazol $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_5 = \text{NC}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2):\text{N}\cdot\text{C}\text{---}\text{C}\cdot\text{CH}_3$. *B.* Bei der Kondensation von 1-Phenyl-4-nitroso-



3.5-dimethyl-pyrazol mit 4-Nitro-benzylcyanid (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 668). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 160° . Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Färbung verschwindet beim Zufügen von Wasser.

1-[4-Brom-phenyl]-4-[4-nitro- α -cyan-benzalamin]-3.5-dimethyl-pyrazol $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_5\text{Br} = \text{NC}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2):\text{N}\cdot\text{C}\text{---}\text{C}\cdot\text{CH}_3$. *B.* Bei der Kondensation von



1-[4-Brom-phenyl]-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol mit 4-Nitro-benzylcyanid (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 669). — Nadeln (aus Chloroform + Methanol), die schnell in eine amorphe, chromgelbe Masse übergehen. F: $218,5^\circ$ (unter Rotfärbung). Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung entfärbt sich beim Erwärmen sowie bei Zusatz von Wasser.

4-[4-Nitro- α -cyan-benzalamin]-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_5 = \text{NC}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2):\text{N}\cdot\text{C}\text{---}\text{C}\cdot\text{CH}_3$. *B.* Aus 4-Nitroso-3.5-dimethyl-

pyrazol-carbonsäure-(1)-amid bei der Kondensation mit 4-Nitro-benzylcyanid in Gegenwart von Ammoniak (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 671). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 227° . Löslich in Aceton, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich.

3. 4 (bezw. 5)-[β -Amino-äthyl]-imidazol $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\text{---}\text{N}\begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{NH} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{HC} \end{smallmatrix}$

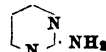
bezw. $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{NH}\begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{HC} \end{smallmatrix} \text{---}\text{N}\begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$, *Histamin*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β -[Imid-

azyl-(4)]-propionsäure-hydrazid (S. 122) beim Behandeln mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad, Eindampfen des Gemisches und Kochen des Rückstands mit konz. Salzsäure (WINDAUS, VOGT, *B.* 40, 3694). — Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge α,β,δ -Tris-benzamino- α -butylen. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol). F: 240° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). Wird beim Erhitzen über 200° grauschwarz. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 239° unter Zersetzung. — Pikrolonat $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3 + 2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 266° (Zers.).

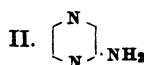
3. Monoamine $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{N}_5$.

1. Amine $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$.

1. 2-Amino-pyrimidin $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Pyrimidon-(2)-imid, Bd. XXIV, S. 80.



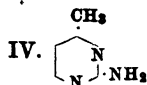
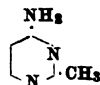
2. 4-Amino-pyrimidin $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$, Formel I, ist desmotrop mit Pyrimidon-(4)-imid, Bd. XXIV, S. 81.



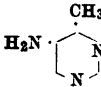
3. 2-Amino-pyrazin $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$, Formel II, ist desmotrop mit 2-Imino-dihydropyrazin, Bd. XXIV, S. 82.

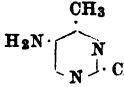
2. Amine $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$.

1. 4-Amino-2-methyl-pyrimidin $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$, Formel III, ist desmotrop mit 2-Methyl-pyrimidon-(4)-imid, Bd. XXIV, S. 84.

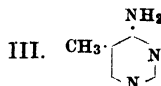
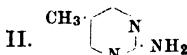
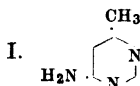


2. **2-Amino-4-methyl-pyrimidin** $C_5H_7N_3$, Formel IV (S. 315), ist desmotrop mit 4-Methyl-pyrimidon-(2)-imid, Bd. XXIV, S. 84.

3. **5-Amino-4-methyl-pyrimidin** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 2-Chlor-5-amino-4-methyl-pyrimidin in rauchende, mit H_2N  Phosphoniumjodid entfärbte Jodwasserstoffsäure unter Kühlung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1251). — Blättchen (aus Benzol). F: 152—153°. Kp: ca. 260°. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Ligroin. — Hydrochlorid. Ziemlich leicht löslich.

2-Chlor-5-amino-4-methyl-pyrimidin $C_5H_6N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2,6-Dichlor-5-nitro-4-methyl-pyrimidin  (Bd. XXIII, S. 93) mit Zinkstaub und siedendem Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1250). — Nadeln (aus Wasser). F: 92°. — Zersetzt sich bei der Destillation. Gibt bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 5-Amino-4-methyl-pyrimidin. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200° bis 215° 2,5-Diamino-4-methyl-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 342). Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° entsteht 5-Amino-2-methoxy-4-methyl-pyrimidin (S. 428).

4. **6-Amino-4-methyl-pyrimidin** $C_5H_7N_3$, Formel I, ist desmotrop mit 4-Methyl-pyrimidon-(6)-imid, Bd. XXIV, S. 85.



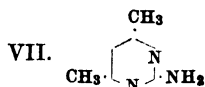
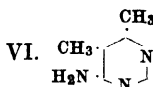
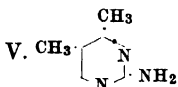
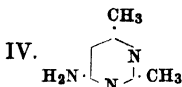
5. **2-Amino-5-methyl-pyrimidin** $C_5H_7N_3$, Formel II, ist desmotrop mit 5-Methyl-pyrimidon-(2)-imid, Bd. XXIV, S. 87.

6. **4-Amino-5-methyl-pyrimidin** $C_5H_7N_3$, Formel III, ist desmotrop mit 5-Methyl-pyrimidon-(4)-imid, Bd. XXIV, S. 87.

3. Amine $C_6H_9N_3$.

1. **6-Amino-2,4-dimethyl-pyrimidin (Kyanmethin)** $C_6H_9N_3$, Formel IV, ist desmotrop mit 2,4-Dimethyl-pyrimidon-(6)-imid, Bd. XXIV, S. 89.

2. **2-Amino-4,5-dimethyl-pyrimidin** $C_6H_9N_3$, Formel V, ist desmotrop mit 4,5-Dimethyl-pyrimidon-(2)-imid, Bd. XXIV, S. 91.



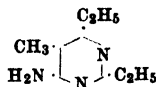
3. **6-Amino-4,5-dimethyl-pyrimidin** $C_6H_9N_3$, Formel VI, ist desmotrop mit 4,5-Dimethyl-pyrimidon-(6)-imid, Bd. XXIV, S. 92.

4. **2-Amino-4,6-dimethyl-pyrimidin** $C_6H_9N_3$, Formel VII, ist desmotrop mit 4,6-Dimethyl-pyrimidon-(2)-imid, Bd. XXIV, S. 93.

2-Phenylnitrosamino-4,6-dimethyl-pyrimidin $C_{12}H_{12}ON_4 = N_2C_4H(CH_3)_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 2-Anilino-4,6-dimethyl-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 94) in wäBr. Lösung mit Natriumnitrit (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3961). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 130—131°. — $2C_{12}H_{12}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_{12}H_{12}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 184°.

4. 6-Amino-5-methyl-2,4-diäthyl-pyrimidin (Kyanäthin)

$C_9H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Methyl-2,4-diäthyl-pyrimidon-(6)-imid, Bd. XXIV, S. 101.



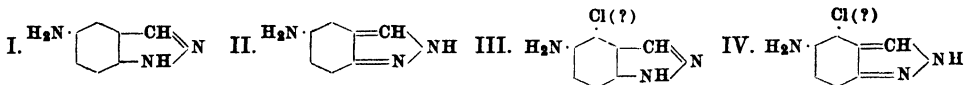
6-Phthallimido-5-methyl-2,4-diäthyl-pyrimidin, Phthalylkyanäthin $C_{17}H_{17}O_2N_3 = N_2C_4(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Kyanäthin mit Phthalsäureanhydrid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **39**, 275; *C.* **1906** I, 942). — Nadeln (aus Äther). F: 127—128°. Wird beim Erwärmen mit Natronlauge in seine Komponenten zerlegt.

4. Monoamine $C_nH_{2n-7}N_3$.1. Amine $C_7H_7N_3$.

1. **3-Amino-indazol** $C_7H_7N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(NH}_2\text{)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{N}$ bezw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(NH}_2\text{)} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{NH}$ ist desmotrop mit Indazolon-imid, Bd. XXIV, S. 112.

3-[4-Nitro-benzalamino]-indazol $C_{14}H_{10}O_2N_4 = N_2C_7H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Bei der Einw. von p-Nitro-benzaldehyd auf 3-Amino-indazol in Alkohol (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, A. 305, 350). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 232—234°.

2. **5-Amino-indazol** $C_7H_7N_3$, Formel I bezw. II.



4(P)-Chlor-5-amino-indazol $C_7H_7N_3Cl$, Formel III bezw. IV. B. Bei der Reduktion von 5-Nitro-indazol (Bd. XXIII, S. 129) mit Zinnchlorür + Salzsäure im Wasserbad (NOELTING, B. 37, 2585). — Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°. Die gelbe Schmelze wird bei weiterem Erhitzen rot. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. **6-Amino-indazol** $C_7H_7N_3$, Formel V bezw. VI. B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende Lösung von 6-Nitro-indazol (Bd. XXIII, S. 130) in alkoh. Ammoniak (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, B. 23, 3640). Bei der Reduktion von 6-Nitro-indazol mit Zinn + Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, B. 29, 307). — Wasserfreie Nadeln oder Schuppen mit $1 H_2O$ (aus Wasser) (W., N., GR.). F: 210° (W., N., GR.). Sublimiert unzersetzt (W., N., GR.). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser; löslich in Alkohol (W., N., GR.). Starke zweisäurige Base; die Salze sind sehr leicht löslich (W., N., GR.). — Durch Diazotieren mit Natriumnitrit in Gegenwart von überschüssiger Säure und Kochen der Diazoniumsalz-Lösung entsteht 6-Oxy-indazol (Bd. XXIII, S. 376) (W., N., GR.). Behandelt man die Diazoniumsalz-Lösung mit Natriumstannit in der Kälte, so bildet sich Indazol (Bd. XXIII, S. 123) (W., N., GR.). Indazol entsteht auch beim Erwärmen von 6-Amino-indazol in alkoh. Lösung mit Äthylnitrit und konz. Schwefelsäure (W., N., GR.). Beim Erwärmen mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol erhält man 6-[2,4-Dinitro-anilino]-indazol (N., B. 37, 2581; CASSELLA & Co., D.R.P. 117820; C. 1901 I, 488; Frdl. 6, 706). Beim Kochen mit Eisessig entsteht 6-Acetamino-indazol (W., N., GR., B. 25, 3150), mit Essigsäureanhydrid 1(?) Acetyl-6-acetamino-indazol (S. 318) (W., N., GR., B. 25, 3151). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 230°, ohne zu schmelzen (W., N., GR., B. 23, 3641). — $C_7H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (N., B. 37, 2580). — Verbindung mit Trinitrobenzol $C_7H_7N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Rubinrote Nadeln. F: 153—154° (N., B. 37, 2581). Wird durch warmen Alkohol oder durch Äther leicht zerlegt.

6-[2,4-Dinitro-anilino]-indazol $C_{13}H_9O_4N_6 = N_2C_7H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Beim Erwärmen von 6-Amino-indazol mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat im Wasserbad (NOELTING, B. 37, 2581; CASSELLA & Co., D.R.P. 117820; C. 1901 I, 488; Frdl. 6, 706). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 261° (C. & Co.; N., Priv.-Mitt.). Sehr schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Soda-Lösung, schwer löslich in Natronlauge (C. & Co., D.R.P. 118079; C. 1901 I, 551; Frdl. 6, 706) mit dunkelroter Farbe (N.). Färbt Seide und Wolle schwach gelb (N.). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel + Schwefelalkali einen Schwefelfarbstoff, der Baumwolle olivgrün färbt (C. & Co., D.R.P. 118079). Durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° entsteht eine Polynitro-Verbindung [schwer löslich in Alkohol, löslich in Soda-Lösung mit roter Farbe], die beim Erhitzen mit Schwefel + Schwefelnatrium einen Baumwolle gelbbraun färbenden Schwefelfarbstoff liefert (C. & Co., D.R.P. 117820).

6-[2,4,6-Trinitro-anilino]-indazol $C_{13}H_7O_6N_7 = N_2C_7H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. B. Aus 6-Amino-indazol und 2-Chlor-1,3,5-trinitro-benzol in Gegenwart von Natriumacetat in heißem Alkohol (NOELTING, B. 37, 2582). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 240—250° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in wenig wäßr. Alkali mit braunroter Farbe; auf Zusatz von mehr Alkali wird die Lösung gelb. Färbt Wolle gelb; gibt beim Schmelzen mit Natriumpolysulfid einen braunen Baumwollfarbstoff.

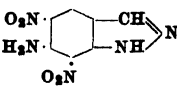
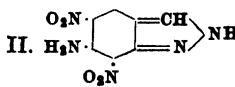
6-[4-Nitro-benzalamino]-indazol $C_{14}H_{10}O_2N_4 = N_2C_7H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus 6-Amino-indazol und p-Nitro-benzaldehyd in heißem absolutem Alkohol (NOELTING, B. 37, 2580). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215—216°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

6-Acetamino-indazol $C_9H_9ON_2 = N_3C_7H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 10–12-stündigem Kochen von 6-Amino-indazol mit Eisessig (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* 25, 3150). — Prismatische Krystalle (aus Wasser); Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 248°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in konz. Salzsäure. Wird durch kurzes Erhitzen mit Salzsäure oder Natronlauge verseift.

1(P)-Acetyl-6-acetamino-indazol $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} N(?)$.

Zur Formulierung vgl. v. AUWERS, *B.* 58 [1925], 2083; v. AU., DEMUTH, *A.* 451 [1927], 292, 306; v. AU., ERNECKE, WOLTER, *A.* 478 [1930], 154. — *B.* Bei andauerndem Kochen von 6-Amino-indazol mit Essigsäureanhydrid (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* 25, 3151). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 184–185° (W., N., G.). Unzersetzt destillierbar (W., N., G.). Unlöslich in verd. Salzsäure, löslich in konz. Salzsäure; beim Aufbewahren oder Erhitzen der salzsauren Lösung erfolgt Verseifung (W., N., G.).

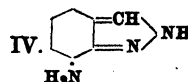
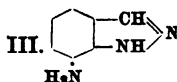
6-[4-Dimethylamino-benzalamin]-indazol $C_{16}H_{16}N_4 = N_3C_7H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Amino-indazol und p-Dimethylamino-benzaldehyd beim Zusammenschmelzen oder beim Erwärmen in Alkohol (NOELTING, *B.* 37, 2581). — Gelbe Krystalle mit bläulichem Schimmer (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 198–199°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Wird durch längeres Kochen in saurehaltiger Lösung verseift. Färbt Seide und gebeizte Baumwolle intensiv gelb.

5,7-Dinitro-6-amino-indazol $C_7H_5O_4N_5$,  I.  II. Formel I bzw. II. *B.* Beim Kochen von I. $H_2N \cdot \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} N$ mit 5,7-Dinitro-indazol-sulfonsäure-(6) (S. 288) mit verd. Ammoniak (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* 339, 240). — Bräunlichgelbe Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 270°. Sehr schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe, leichter in siedendem Eisessig.

5,7-Dinitro-6-anilino-indazol $C_{13}H_9O_4N_5 = N_3C_7H_5(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5,7-Dinitro-indazol-sulfonsäure-(6) und Anilin in siedender wäßriger Lösung (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* 339, 241). — Rote Krystalle (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Eisessig, Benzol und Toluol, schwer in Alkohol.

2(P)-Acetyl-5,7-dinitro-6-acetamino-indazol $C_{11}H_9O_6N_6 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2 \cdot \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} N \cdot CO \cdot CH_3 (?)$. Zur Formulierung vgl. v. AUWERS, FRESE, *B.* 59 [1926], 542; v. AU., DEMUTH, *A.* 451 [1927], 285, 288; v. AU., ERNECKE, WOLTER, *A.* 478 [1930], 155. — *B.* Beim Behandeln von 5,7-Dinitro-6-amino-indazol mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* 339, 240). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 182° (Zers.) (Z., K.). Wird durch Natronlauge sofort verseift (Z., K.).

4-7-Amino-indazol $C_7H_7N_3$, Formel III bzw. IV. *B.* Aus 7-Nitro-indazol (Bd. XXIII, S. 131) bei der Reduktion mit Ferrosulfat + Ammoniak in verd. Alkohol im Wasserbad oder mit Schwefelammonium (NOELTING, *B.* 37, 2577). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 155–156°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin. Rötet sich am Licht. Die saure Lösung wird durch Eisenchlorid fuchsinrot, dann violett, zuletzt indigblau gefärbt. — Liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid 2(?)Acetyl-7-acetamino-indazol (s. u.).



7-[4-Nitro-benzalamin]-indazol $C_{14}H_{10}O_3N_4 = N_3C_7H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 7-Amino-indazol und p-Nitro-benzaldehyd in heißem Alkohol (NOELTING, *B.* 37, 2577). — Goldgelbe Nadeln. *F.*: 227–229°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und in Aceton.

2(P)-Acetyl-7-acetamino-indazol $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} N \cdot CO \cdot CH_3 (?)$. Zur Formulierung vgl. v. AUWERS, FRESE, *B.* 59 [1926], 539; v. AU., ERNECKE, WOLTER, *A.* 478 [1930], 155. — *B.* Beim Behandeln von 7-Amino-indazol mit Essigsäureanhydrid (NOELTING, *B.* 37, 2572, 2577). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). *F.*: 160,5–161,5° (N.).

5. 2-Amino-benzimidazol (N,N'-o-Phenylen-guanidin) $C_8H_7N_3 = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit Benzimidazol-imid, Bd. XXIV, S. 146.

2-Acetylanilino-benzimidazol, N-Phenyl-N'.N''-o-phenylen-N-acetyl-guanidin $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 116.

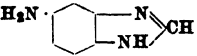
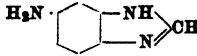
1-Benzoyl-2-benzoylanilino-benzimidazol, N-Phenyl-N'.N''-o-phenylen-N.N'-dibenzoyl-guanidin $C_{27}H_{19}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N}(\text{CO} \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 117.

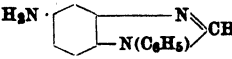
N.N'.N''-Triphenyl-N-[benzimidazyl-(2)]-guanidin, Triphenyl-o-phenylen-biguanid $C_{26}H_{21}N_5 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 117.

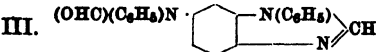
N-Phenyl-N'.N''-di-p-tolyl-N-[benzimidazyl-(2)]-guanidin, Phenyl-di-p-tolyl-o-phenylen-biguanid $C_{25}H_{25}N_5 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 117.

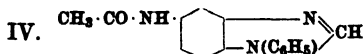
N.N'.N''-Tri-p-tolyl-N-[benzimidazyl-(2)]-guanidin, Tri-p-tolyl-o-phenylen-biguanid $C_{25}H_{27}N_5 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 118.

2-Phenylnitrosamino-benzimidazol, N-Nitroso-N-phenyl-N'.N''-o-phenylen-guanidin $C_{13}H_{10}ON_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 117.

6. 5 (bezw. 6) - Amino - benzimidazol $C_7H_7N_3$, Formel I bezw. II. B. Man I.  II.  kocht 1.2.4-Triamino-benzol längere Zeit mit 90%iger Ameisensäure und behandelt die entstandene Formylverbindung mit siedender verdünnter Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 181783; C. 1907 I, 1715; *Frdl.* 8, 553). — Verwendung zur Darstellung eines gelben Azofarbstoffs: B. & Co.

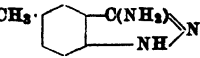
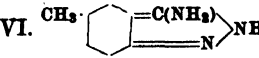
1-Phenyl-5-amino-benzimidazol $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 135) mit Zinn + konz. Salzsäure (REISSERT, GOLL, B. 38, 103). — Krystalle (aus Benzol), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130—131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzin. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren. — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). 

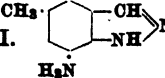
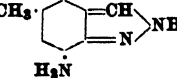
1-Phenyl-6-formylanilino-benzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3$, Formel III. B. Beim Kochen von 1-Amino-2.4-dianilino-benzol (Bd. XIII, S. 296) mit Ameisensäure (O. FISCHER, A. 286, 178). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°. 



1-Phenyl-5-acetamino-benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_2$, Formel IV. B. Beim Kochen von 1-Phenyl-5-amino-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid (REISSERT, GOLL, B. 38, 103). — Krystalle (aus Benzol). F: 170,5°. Sehr leicht löslich in Eisessig + Alkohol, schwer bezw. unlöslich in Benzol, Äther und Benzin.

2. Amine $C_8H_9N_3$.

1. 3-Amino-5-methyl-indazol $C_8H_9N_3$, Formel V bezw. VI, ist des. V.  VI.  motrop mit 5-Methyl-indazonon-imid, Bd. XXIV, S. 126.

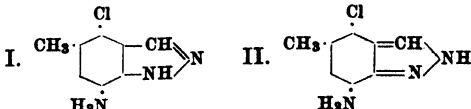
2. 7-Amino-5-methyl-indazol $C_8H_9N_3$, Formel VII bezw. VIII. B. Beim Erhitzen von 7-Nitro-5-methyl-indazol (Bd. XXIII, S. 143) mit alkoh. Schwefelammonium im Rohr auf 100° (GABRIEL, STELZNER, B. 29, 307). — Nadeln. F: 172° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, löslich in Säuren und Alkaliläugen. — Pikrat $C_8H_9N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 183° (Aufschäumen).  VIII. 

2-Benzoyl-7-benzamino-5-methyl-indazol $C_{21}H_{17}O_2N_3 =$

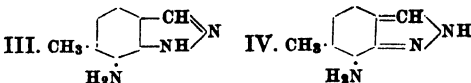
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3) \langle \overset{CH}{N} \rangle N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, FRESE, *B.* **59** [1926], 541, 542. — *B.* Beim Schütteln der heißen wäßrigen Lösung von 7-Amino-5-methyl-indazol mit Natronlauge und Benzoylchlorid (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 308). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 186—187° (G., St.).

4-Chlor-7-amino-5-methyl-indazol

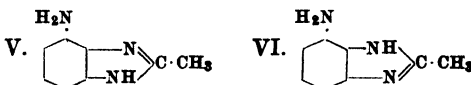
$C_8H_8N_3Cl$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-5-methyl-indazol (Bd. XXIII, S. 143) mit Zinn + rauchender Salzsäure im Wasserbad (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 306). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 195°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat [Nadeln (aus Alkohol); F: 154°].

**3. 7-Amino-6-methyl-indazol**

$C_8H_8N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-6-methyl-indazol (Bd. XXIII, S. 144) mit Zinn und Salzsäure (NOELTING, *B.* **37**, 2592). — Nadeln. F: 194° (Zers.).

**4. 4(bzw. 7)-Amino-2-methyl-benzimidazol** $C_8H_8N_3$, Formel V bezw. VI.

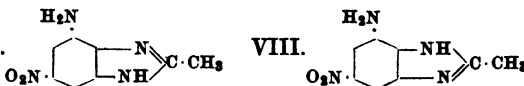
B. Durch Kochen von 1,2,3-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) mit Eisessig und Behandeln des entstandenen 4(bzw. 7)-Acetamino-2-methyl-benzimidazols mit Salzsäure (SALKOWSKI, *B.* **10**, 1693, 1694). Bei der Reduktion von 2,6-Dinitro-acetanilid (Bd. XII, S. 758) mit Zinn und Salzsäure (S., *B.* **10**, 1696). — $C_8H_8N_3 + 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Wasser und Salzsäure.

**4(bzw. 7)-Acetamino-2-methyl-benzimidazol** $C_{10}H_{11}ON_3 =$

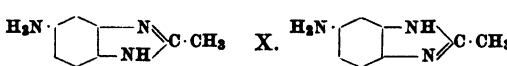
$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \langle \overset{N}{N} \rangle C \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen mit 2 H_2O . F: 85—90°; wird bei 100° wasserfrei; destilliert fast unzersetzt (SALKOWSKI, *B.* **10**, 1693). Sehr schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

6(bzw. 5)-Nitro-4(bzw. 7)-amino-2-methyl-benzimidazol VII.

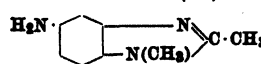
$C_8H_8O_2N_4$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-1,2,3-tris-acetamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) mit verd. Schwefelsäure (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **30**, 544). — Rote Nadeln.

**5. 5(bzw. 6)-Amino-2-methyl-benzimidazol** $C_8H_8N_3$, Formel IX bezw. X.

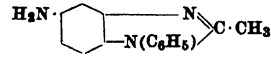
B. Bei der Reduktion von 2,4-Dinitro-acetanilid (Bd. XII, S. 754) mit Zinnchlorür und 25%iger Salzsäure (GALLNEK, *B.* **30**, 1911). Bei der Reduktion von N,N'-Diacetyl-4-nitro-phenylendiamin-(1,3) (Bd. XIII, S. 57) mit Zinnchlorür und der berechneten Menge Salzsäure in mit Alkohol stark verdünnter Lösung (G., *B.* **30**, 1912; vgl. HOBBECKER, *B.* **5**, 923) oder von N,N'-Diacetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1,4) (Bd. XIII, S. 121) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, D. R. P. 100880; *C.* **1899** I, 912; *Frdl.* **5**, 556). Aus 2,4-Diamino-1-acetamino-benzol (Bd. XIII, S. 297) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 183843; *C.* **1907** I, 1607; *Frdl.* **8**, 123). — Tafeln oder Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser); verliert das Wasser größtenteils schon im Exsiccator, vollständig bei 100° (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser, bildet jedoch leicht übersättigte Lösungen (G.). — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: BASF, D. R. P. 142155; *C.* **1903** II, 85; *Frdl.* **7**, 531; zur Darstellung von Azofarbstoffen: N. & Co., D. R. P. 181783; *C.* **1907** I, 1715; *Frdl.* **8**, 553. — Sulfat. Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 274° (G.). Leicht löslich in warmem Wasser (G.). — Pikrat. Gelbe, mikroskopische Nadeln. F: 207° (G.). Fast unlöslich in Wasser (G.).

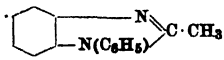


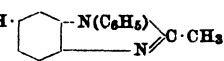
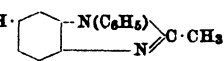
5-Amino-1,2-dimethyl-benzimidazol $C_9H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2,4-Diamino-1-dimethyl-amino-benzol (Bd. XIII, S. 295) mit Essigsäureanhydrid und Zerlegung des entstandenen 5-Acetamino-1,2-dimethyl-benzimidazols mit siedender Salzsäure

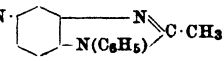


(PINNOW, PISTOR, *B.* **27**, 605, 607; SCHUSTER, PINNOW, *B.* **29**, 1054, 1055). — Krystalle (aus Wasser). F: 167—168° (unkorr.) (SCH., PIN.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Chloroform, schwer in Äther (SCH., PIN.). — Durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthylamin erhält man einen Baumwollfarbstoff [1.2-Dimethyl-benzimidazol]-<5 azo 1>-[naphthylamin-(2)], Syst. No. 3784 (SCH., PIN.). — $C_9H_7N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus Methanol). Schmilzt noch nicht bei 260° (SCH., PIN.). — Pikrat $C_9H_7N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 248° (unkorr.) (Zers.) (SCH., PIN.). Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester.

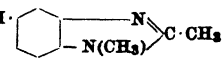
1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{13}N_3$, $H_2N \cdot$  s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-nitro-2-methyl-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 149) mit alkoh. Schwefelammonium im Rohr auf 120° (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] **74**, 196). — Gelbbraune Nadeln. F: 145—147°. Löslich in den gebräuchlichen Solvenzien in der Hitze. — Pikrat $C_{14}H_{13}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. F: 195°. — Verbindung mit Resorcin $C_{14}H_{13}N_3 + C_6H_4O_2$. *B.* Aus den Komponenten durch Zusammenschmelzen bei 175° oder durch Aufbewahren in alkoh. Lösung (v. W., K.; *J. pr.* [2] **74**, 201). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197°.

1-Phenyl-5-anilino-2-methyl-benzimidazol $C_{20}H_{17}N_3$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot$  s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N,N'-Diphenyl-N,N'-diacetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) durch Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Schwefelsäure und Reduktion des entstandenen (nicht näher untersuchten) N¹,N⁴-Diphenyl-N³-acetyl-2-nitro-phenylendiamins-(1.4) mit alkoh. Schwefelammonium im Rohr bei 130—140° oder durch direkte Behandlung mit alkoh. Schwefelammonium im Rohr bei 130—140° und Verseifung des entstandenen 1-Phenyl-5-acetylanilino-2-methyl-benzimidazols (s. u.) in alkoh. Lösung mit siedender verdünnter Schwefelsäure (BRUNCK, *B.* **25**, 2720, 2721). — Gelbliche Krystalle mit $1C_6H_5O$ (aus Alkohol). F: 162—164°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $C_{20}H_{17}N_3 + HCl$. Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 250°. — $2C_{20}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbgrüne Prismen.

1-Phenyl-6-anilino-2-methyl-benzimidazol $C_{20}H_{17}N_3$, Formel I. *B.* Man kocht 1-Amino-2.4-dianilino- I. $C_6H_5 \cdot NH \cdot$  I. $C_6H_5 \cdot NH \cdot$  benzol (Bd. XIII, S. 296) mit Essigsäureanhydrid und verseift das entstandene 1-Phenyl-6-acetylanilino-2-methyl-benzimidazol (S. 322) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, *A.* **286**, 179). — Tafeln. F: 115°.

1-Phenyl-5-[2-nitro-benzalamino]-2-methyl-benzimidazol $C_{21}H_{15}O_2N_4$, Formel II. *B.* II. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N$  Beim Kochen von 1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol mit o-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] **74**, 200). — Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—155°.

1-Phenyl-5-[4-nitro-benzalamino]-2-methyl-benzimidazol $C_{21}H_{15}O_2N_4$, Formel II (s. o.). *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol mit p-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] **74**, 199). — Krystalle (aus Benzol). F: 240°.

5-Acetamino-1.2-dimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{13}ON_2$, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$  s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 5-Amino-1.2-dimethyl-benzimidazol (S. 320). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser); wird bei 110—120° wasserfrei (PINNOW, PISTOR, *B.* **27**, 605). F: 238,5° (PIN., PRS.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Chloroform, Äther und Ligroin (PIN., PRS.). — Gibt bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 6(7)-Nitro-5-acetamino-1.2-dimethyl-benzimidazol (SCHUSTER, PINNOW, *B.* **29**, 1056). — Pikrat $C_{11}H_{13}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. F: 226° (PIN., PRS.).

1-Phenyl-5-acetamino-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{15}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] **74**, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229° bis 230°.

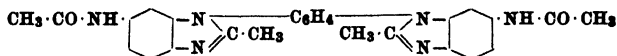
1-Phenyl-5-acetylanilino-2-methyl-benzimidazol $C_{21}H_{19}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. im Artikel 1-Phenyl-5-anilino-2-methyl-benzimidazol. — Krystalle (aus Alkohol). F: 180° (BRUNCK, *B.* **25**, 2721). — Liefert beim Kochen in alkoh. Lösung mit verd. Schwefelsäure 1-Phenyl-5-anilino-2-methyl-benzimidazol.

1-Phenyl-6-acetylanilino-2-methyl-benzimidazol $C_{21}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B. s.* S. 321 bei 1-Phenyl-6-anilino-2-methyl-benzimidazol. — Körner (aus verd. Alkohol). *F.*: 165° (O. FISCHER, *A.* 286, 179). Leicht löslich in absol. Alkohol. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1-Phenyl-6-anilino-2-methyl-benzimidazol.

1-Phenyl-5-[ω -phenyl-ureido]-2-methyl-benzimidazol, *N*-Phenyl-*N'*-[1-phenyl-2-methyl-benzimidazol-5(1*H*)]-harnstoff $C_{21}H_{19}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von 1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol mit Phenylisocyanat in Äther (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] 74, 202). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 140—143° (Zers.).

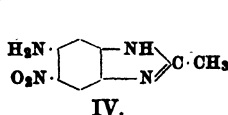
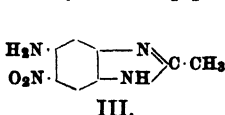
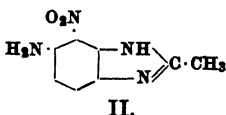
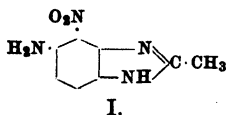
***N,N'*-Bis-[1-phenyl-2-methyl-benzimidazol-5(1*H*)]-thioharnstoff** $C_{20}H_{18}N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel in Alkohol im Rohr auf 100° (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] 74, 202). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 130°. *F.*: 141° (Zers.).

1,1'-*p*-Phenylene-bis-[6-acetamino-2-methyl-benzimidazol], 1,4-Bis-[6-acetamino-2-methyl-benzimidazol-1(1*H*)]-benzol $C_{26}H_{24}O_2N_6$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim



Kochen von Chinon-bis-[2,5-bis-acetamino-anil] (Bd. XIII, S. 297) oder von *N,N'*-Bis-[2,5-bis-acetamino-phenyl]-*p*-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 299) mit Zink und Essigsäure (BANDROWSKI, *B.* 27, 485). — Mikroskopische Blättchen. *F.*: oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure.

4(bzw. 7)-Nitro-5(bzw. 6)-amino-2-methyl-benzimidazol oder **6(bzw. 5)-Nitro-5(bzw. 6)-amino-2-methyl-benzimidazol** $C_8H_8O_2N_4$, Formel I bzw. II oder III bzw. IV¹⁾. *B.* Beim Erhitzen von *N,N'*-Diacetyl-dinitro-*p*-phenylendiamin (Bd. XIII,



S. 123) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 331; vgl. BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1532). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 294° (B., L.), 295° bis 300° (N., H.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther (B., L.). Löslich in Mineralsäuren und in kalter Natronlauge (B., L.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Diamino-2-methyl-benzimidazol (S. 387) (N., H.).

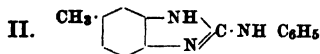
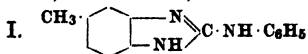
6(*P*)-Nitro-5-amino-1,2-dimethyl-benzimidazol $C_9H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5-Acetamino-1,2-dimethyl-benzimidazol mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung und Kochen des entstandenen Acetylderivats mit starker Salzsäure (SCHUSTER, PINNOW, *B.* 29, 1056). — Bordeauxrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 251—252° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol und in Aceton, ziemlich leicht in Äther, Benzol und Ligroin.

6(*P*)-Nitro-5-acetamino-1,2-dimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B. s. o.* bei 6(?)-Nitro-5-amino-1,2-dimethyl-benzimidazol. — Krystalle mit 1 Mol $C_2H_5O_2$ (aus Eisessig). *F.*: 220—221° (unkorr.). Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und heißem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

6. 2-Amino-5(bzw. 6)-methyl-benzimidazol $C_8H_8N_3$, For. V. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ VI. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ mel V bzw. VI.

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird von PHILLIPS, *Soc.* 1830, 1414 6(bzw. 5)-Nitro-5(bzw. 6)-amino-2-methyl-benzimidazol, als eine in roten Prismen krystallisierende, bei 292° schmelzende Verbindung beschrieben.

2 - Anilino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol (N - Phenyl - N'.N'' - [asymm. - o - toluylen]-guanidin) $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II, ist desmotrop mit 5-Methyl-benzimidazol-anil, Bd. XXIV, S. 127.



2 - Acetylanilino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol, N - Phenyl - N'.N'' - [asymm. - o - toluylen] - N - acetyl - guanidin $C_{16}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 127.

1 - Benzoyl - 2 - benzoylanilino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol, N - Phenyl - N'.N'' - [asymm. - o - toluylen] - N - N' - dibenzoyl - guanidin $C_{28}H_{21}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 127.

N.N'.N'' - Triphenyl - N - [5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol - (2)] - guanidin, Triphenyl - [asymm. - o - toluylen] - biguanid $C_9H_9N_5 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot N(C_6H_5) \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 127.

N - Phenyl - N'.N'' - di - p - tolyl - N - [5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol - (2)] - guanidin, Phenyl - di - p - tolyl - [asymm. - o - toluylen] - biguanid $C_{29}H_{27}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot N(C_6H_5) \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 127.

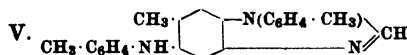
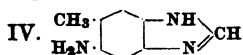
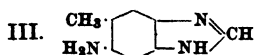
N.N' - Diphenyl - N'' - p - tolyl - N - [5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol - (2)] - guanidin, Diphenyl - p - tolyl - [asymm. - o - toluylen] - biguanid $C_{28}H_{25}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 128.

N.N'.N'' - Tri - p - tolyl - N - [5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol - (2)] - guanidin, Tri - p - tolyl - [asymm. - o - toluylen] - biguanid $C_{30}H_{29}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 128.

2 - Phenylnitrosamino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol, N - Nitroso - N - phenyl - N'.N'' - [asymm. - o - toluylen] - guanidin $C_{14}H_{13}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Bd. XXIV, S. 128.

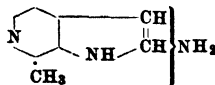
7. 6 (bezw. 5) - Amino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol $C_8H_9N_3$, Formel III bezw. IV.

1 - p - Tolyl - 5 - p - toluidino - 6 - methyl - benzimidazol $C_{22}H_{21}N_3$, Formel V. B. Beim Erhitzen von 4 - Amino - 2,5 - di - p - toluidino - toluol (Bd. XIII, S. 302) mit wasserfreier Ameisen-



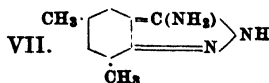
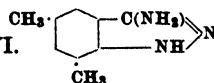
säure im Wasserbad (GREEN, B. 26, 2778; Soc. 63, 1404). — Prismen (aus Petroläther). F: 119—120°; die geschmolzene Masse erstarrt glasig und schmilzt dann bei 65—70°. — $2C_{22}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

8. x - Amino - 2 - methyl - [pyrrolo - 2'.3': 3.4 - pyridin]¹⁾, Aminoapoharmidin $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von Nitrosapoharmidin (Bd. XXIII, S. 153) mit Zinn + Salzsäure (O. FISCHER, BUCK, B. 38, 333). — Zersetzt sich rasch unter Dunkelfärbung. — $C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen. Schwärzt sich gegen 270°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.



3. Amine $C_9H_{11}N_3$.

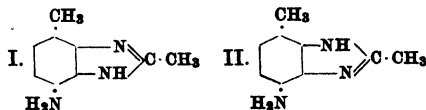
1. 3 - Amino - 5,7 - dimethyl - indazol $C_9H_{11}N_3$, Formel VI bezw. VII, ist desmotrop mit 5,7 - Dimethyl - indazol - on - imid, Bd. XXIV, S. 132.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3-Benzalamino-5.7-dimethyl-indazol $C_{10}H_{11}N_2 = N_2C_7H_5(CH_3)_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-5.7-dimethyl-indazol mit Benzaldehyd in Alkohol (BAMBERGER, *A.* 305, 324). — Nadeln oder Doppelpyramiden (aus Alkohol oder Benzol). *F.*: 183,5—184,5°.

2. 7 (bezw. 4) - Amino - 2.4 (bezw. 2.7) - dimethyl - benzimidazol $C_9H_{11}N_2$, Formel I bezw. II.

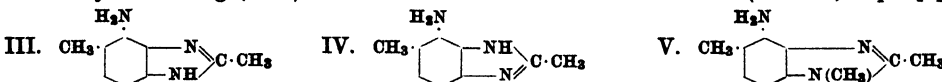


7 (bezw. 4) - [Methyl - acetyl - amino] - 2.4 (bezw. 2.7) - dimethyl - benzimidazol

$C_{12}H_{15}ON_2 = (CH_3 \cdot CO)(CH_3 \cdot N \cdot C_6H_4(CH_3)_2) \cdot N:CH \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Acetamino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol beim Kochen von 3-Amino-2-acetamino-4-[methyl-acetyl-amino]-toluol (Bd. XIII, S. 301) mit Eisessig (PINNOW, *B.* 34, 1132, 1133). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). *F.* (wasserhaltig): 64—65°; (wasserfrei): 198—198,5° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Aceton und Essigester; löslich in Alkalien, unlöslich in Soda-Lösung.

3. 4 (bezw. 7) - Amino - 2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol $C_9H_{11}N_2$, Formel III bezw. IV.

4-Amino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol $C_{10}H_{13}N_2$, Formel V. *B.* Durch Erhitzen der Acetylverbindung (s. u.) mit Salzsäure im Rohr auf 147—154° (PINNOW, *J. pr.* [2]

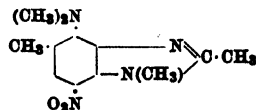


62, 518, 519; *B.* 34, 1132). — Nicht analysenrein erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in wäßr. Aceton, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln (P., *B.* 34, 1132). — $C_{10}H_{13}N_2 + 2HCl + H_2O$. Prismen und Tafeln. Schmilzt noch nicht bei 270° (P., *B.* 34, 1133). — Salz der d.-Weinsäure $C_{10}H_{13}N_2 + C_4H_4O_6 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (P., *B.* 34, 1132).

4 - Acetamino - 1.2.5 - trimethyl - benzimidazol $C_{12}H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot N:CH \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Neben 7 (bezw. 4) - [Methyl-acetyl-amino] - 2.4 (bezw. 2.7) - dimethyl-benzimidazol (PINNOW, *B.* 34, 1133) beim Kochen von 3-Amino-2-acetamino-4-[methyl-acetyl-amino]-toluol (Bd. XIII, S. 301) mit Eisessig (P., *J. pr.* [2] 62, 518, 519; *B.* 34, 1132). — Zu Warzen vereinigte Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol) + Äther; wird bei 120—130° wasserfrei (PINNOW, *J. pr.* [2] 62, 518). *F.*: 217—218°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und in Äther.

4 - Acetamino - 1.2.3.5 - tetramethyl - benzimidazoliumhydroxyd $C_{13}H_{19}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_4 \cdot N(CH_3)(OH) \cdot N:CH \cdot C \cdot CH_3$. — Jodid $C_{13}H_{19}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-2-acetamino-4-[methyl-acetyl-amino]-toluol mit Methyljodid und Methanol auf 100—105° (PINNOW, *B.* 34, 1134). Aus 4-Acetamino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol beim Erhitzen mit Methyljodid ohne Verdünnungsmittel oder mit Methyljodid und Methanol auf 100—105° (P., *B.* 34, 1134). Nadeln mit 1 H_2O (aus Amylalkohol). *F.*: 232° (unkorr.). Spaltet beim Erhitzen mit Ammoniak auf 140° kein Methyljodid ab. Wird durch Behandeln mit Bleiacetat in Alkohol und Oxydation des entstandenen Acetats mit Kaliumpermanganat bei 45—50°, schließlich bei 85°, in 1.3-Dimethyl-4-acetamino-benzimidazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3778) übergeführt.

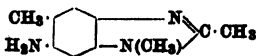
7-Nitro-4-dimethylamino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol $C_{13}H_{19}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-3-amino-4-methylamino-2-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 302) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Wasserbad (SOMMER, *J. pr.* [2] 67, 570). — Gelbe Blättchen mit bläulichem Reflex. *F.*: 146,5°.



4. 6 (bezw. 5) - Amino - 2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol $C_9H_{11}N_2$, Formel VI bezw. VII.

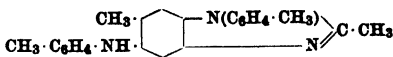


6-Amino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol $C_{10}H_{13}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Diamino-4-dimethyl-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 154—158°

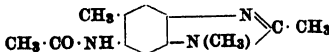


und Verseifung des entstandenen Acetylderivats mit siedender Salzsäure (D: 1,19) (PINNOW, MATCOVICH, *B.* 31, 2516, 2517, 2522). — Nadeln (aus Wasser). F: 237—237,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Äther und Ligroin, sonst leicht löslich. — $C_{10}H_{13}N_3 + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 295°. — Pikrat $C_{10}H_{13}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 265° (Aufschäumen). Schwer löslich in kaltem Eisessig und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

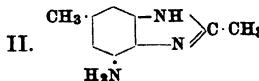
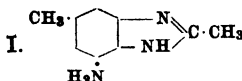
1-p-Tolyl-5-p-toluidino-2.6-dimethyl-benzimidazol $C_{13}H_{23}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-2.5-di-p-toluidino-toluol mit Eisessig (GREEN, *B.* 26, 2779; *Soc.* 63, 1406). — Prismen (aus Petroläther). F: 162° bis 163°. — $2C_{13}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$.



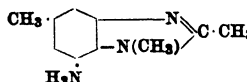
6-Acetamino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. S. 324 bei 6-Amino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol. — Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 237—238° (PINNOW, MATCOVICH, *B.* 31, 2516). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, in heißem Aceton und Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON_3 + C_6H_5O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 264°. Mäßig löslich in heißem Eisessig, Essigester und Alkohol, schwer in Aceton.



5. 7(bzw. 4)-Amino-2.5(bzw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_{11}N_3$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-acetaminotoluol (Bd. XII, S. 1010) mit Zinn und konz. Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* 19, 719). — Tafeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *B.* 19, 720; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 404). Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen und unter Verlust des Krystallwassers bei 100° (N.). Sehr schwer löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther und Benzol (N.).

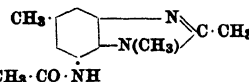


7-Amino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol $C_{10}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Diamino-4-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 303) mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160° und Verseifung des entstandenen 7-Acetamino-1.2.5-trimethyl-benzimidazols (s. u.) mit siedender Salzsäure (D: 1,19) (PINNOW, MATCOVICH, *B.* 31, 2520, 2521). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle mit $\frac{1}{2}$ Mol CH₄O (aus Methanol). F: 129—130°. Leicht löslich in heißem Aceton und Methanol, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $C_{10}H_{13}N_3 + 2HCl$. Rechteckige Platten (aus Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 285°. — Pikrat $C_{10}H_{13}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 224—225°.

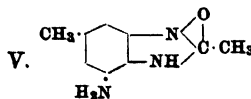
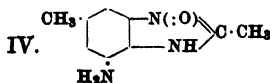
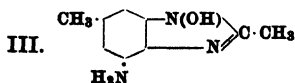


7(bzw. 4)-Acetamino-2.5(bzw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{15}ON_3$, = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot \text{benzimidazol}$. *B.* Beim Behandeln von 7(bzw. 4)-Amino-2.5(bzw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* 19, 721). Beim Kochen von 1-Oxy-4-amino-2.6-dimethyl-benzimidazol (s. u.) mit Essigsäureanhydrid (N., *B.* 19, 721; vgl. BANKIEWICZ, *B.* 21, 2406). — Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol Essigsäure (aus Benzol). F: 166° (N.). Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure zu 7(bzw. 4)-Amino-2.5(bzw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol verseift (N.).

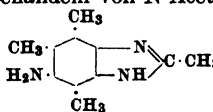
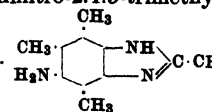
7-Acetamino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. bei 7-Amino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol. — Nadeln mit 1 Mol CH₄O (aus Methanol). F: 199° bis 201° (PINNOW, MATCOVICH, *B.* 31, 2520). Leicht löslich in CH₃CO·NH heißem Alkohol, heißem Aceton und in Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON_3 + C_6H_5O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 158—159,5°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol und heißem Aceton, schwer in Essigester.



1-Oxy-4-amino-2.6-dimethyl-benzimidazol bzw. 7-Amino-2.5-dimethyl-benzimidazol-3-oxd bzw. 7-Amino-2.5-dimethyl-benzimidazol-2.3-oxd $C_9H_{11}ON_3$, Formel III bzw. IV bzw. V. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-4-acetaminotoluol mit



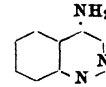
Zinn und konz. Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* 19, 717; vgl. BANKIEWICZ, *B.* 21, 2406). Beim Behandeln von 1-Oxy-4-nitro-2,6-dimethyl-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 165) mit Zinn und Salzsäure (*B.*, *B.* 21, 2406). — Stäbchen mit 1 H₂O (aus Alkohol); wird bei 105° wasserfrei (*B.*; vgl. *N.*). F: 258—260° (Zers.) (*B.*). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in siedendem Aceton, löslich in siedendem Alkohol und in Eisessig (*N.*). — Beständig gegen Reduktionsmittel (*B.*). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 7 (bezw. 4)-Acet-amino-2,5 (bezw. 2,6)-dimethyl-benzimidazol (*N.*). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure einen kirschroten Farbstoff (*N.*). — C₉H₁₁ON₃ + HCl + 1/2 H₂O. Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser (*N.*).

4. 6 (bezw. 5) - Amino - 2.4.5.7 (bezw. 2.4.6.7) - tetramethyl - benzimidazol C₁₁H₁₅N₃, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von N-Acetyl-3,6-dinitro-2,4,5-trimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1158) mit Zinn und Salzsäure (AUWERS, *B.* 18, 2663). — Prismen oder Blättchen mit 2 H₂O I.  II.  — Prismen oder Blättchen mit 2 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 215—218°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. — C₁₁H₁₅N₃ + HCl + 2 H₂O. Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — C₁₁H₁₅N₃ + 2 HCl + H₂O. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — C₁₁H₁₅N₃ + 2 HCl + PtCl₄ + H₂O. Orangerote Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

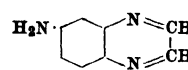
5. Monoamine C_nH_{2n-9}N₃.

1. Amine C₉H₇N₃.

1. **4-Amino-cinnolin** C₉H₇N₃, s. nebenstehende Formel.

4-Anilino-cinnolin C₁₄H₁₁N₃ = N₂C₆H₅·NH·C₆H₅. *B.* Beim gelinden Erwärmen von 4-Chlor-cinnolin (Bd. XXIII, S. 174) mit Anilin (BUSCH, KLETT, *B.* 25, 2851). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 232°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — C₁₄H₁₁N₃ + HCl. Goldglänzende Blättchen (aus Äther-Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. 

4-p-Toluidino-cinnolin C₁₅H₁₃N₃ = N₂C₆H₄·NH·C₆H₄·CH₃. *B.* Beim gelinden Erwärmen von 4-Chlor-cinnolin (Bd. XXIII, S. 174) mit p-Toluidin in wenig Alkohol (BUSCH, KLETT, *B.* 25, 2852). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215°. — C₁₅H₁₃N₃ + HCl. Citronengelbe Nadeln. F: 255°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe.

2. **6-Amino-chinoxalin** C₈H₇N₃, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim gelinden Erwärmen von 1,2,4-Triamino-benzol mit Glyoxal oder dessen Natriumdisulfitverbindung in wäBr. Lösung (HINSBERG, *B.* 19, 1254; *A.* 237, 345). — Gelbe Nadelchen (aus Äther). F: 158—159°. Sublimiert fast unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol. Die Lösungen in Äther und Chloroform fluorescieren gelbgrün. Löst sich in konz. Mineralsäuren mit intensiv violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Braunrot übergeht. — C₈H₇N₃ + HCl. Braunrote, grün schimmernde Blättchen. Zersetzt sich bei etwa 215°. — 2 C₈H₇N₃ + H₂SO₄ (bei 100°). Ziegelrotes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — 2 C₈H₇N₃ + 2 HCl + PtCl₄. Ziegelrote, schwer lösliche Nadelchen. 

2. Amine C₉H₉N₃.

1. **5 (bezw. 3) - Amino - 3 (bezw. 5) - phenyl - pyrazol** C₉H₉N₃ = $\text{HC} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$ bezw. $\text{HC} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{N} \cdot \text{N} \end{array}$ ist desmotrop mit 3 (bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-imid, Bd. XXIV, S. 148.

2. **3 (bezw. 5) - [α - Amino - phenyl] - pyrazol** C₉H₉N₃ = $\text{HC} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{---} \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$ bezw. $\text{HC} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{---} \text{N} \cdot \text{N} \end{array}$. *B.* Aus 3 (bezw. 5)-[x-Nitro-phenyl]-pyrazol (Bd. XXIII, S. 181) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* 35, 39). — Nadeln

(aus Wasser), Krystalldrusen (aus Äther + Ligroin). F: 104°. Kp₁₂: 290—300°. — Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganat-Lösung entsteht Pyrazol-carbonsäure-(3). — C₆H₅N₃ + 2HCl. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — C₆H₅N₃ + H₂SO₄. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 242° (Zers.). — C₆H₅N₃ + 2HCl + PtCl₄ + 2H₂O. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). — Pikrat C₆H₅N₃ + C₆H₅O₇N₃ + 1½ H₂O. Orangefelbe Nadeln (aus Wasser). — Oxalat 2C₆H₅N₃ + C₂H₂O₄ + H₂O. Nadeln (aus Wasser). F: 165°.

[1-Methyl-3(oder 5)-(x-dimethylamino-phenyl)-pyrazol]-bis-hydroxymethylat

$$C_{14}H_{23}O_2N_3 = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH} \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH} \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH} \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 (\text{OH}) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

 — Dijodid C₁₄H₂₁N₃I₂. B. Beim Erhitzen von 3(bzw. 5)-[x-Amino-phenyl]-pyrazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (BUCHNER, HACHUMIAN, B. 35, 41). Nadeln (aus Methanol). F: 211°.

3(bzw. 5)-[x-Benzalamino-phenyl]-pyrazol C₁₆H₁₃N₃ = N₂C₆H₃·C₆H₄·N:CH·C₆H₅. Pulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 65° (BUCHNER, HACHUMIAN, B. 35, 40). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und 3(bzw. 5)-[x-Amino-phenyl]-pyrazol.

3(bzw. 5)-[x-Acetamino-phenyl]-pyrazol C₁₁H₁₁ON₃ = N₂C₆H₃·C₆H₄·NH·CO·CH₃. Nadeln (aus Wasser). F: 207° (BUCHNER, HACHUMIAN, B. 35, 40).

3(bzw. 5)-[x-Benzamino-phenyl]-pyrazol C₁₆H₁₃ON₃ = N₂C₆H₃·C₆H₄·NH·CO·C₆H₅. Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (BUCHNER, HACHUMIAN, B. 35, 40).

x,x'-Di-[pyrazoly]-3(bzw. 5)-thiocarbanilid C₁₀H₁₀N₆S = (N₂C₆H₃·C₆H₄·NH)₂CS. B. Bei längerem Kochen einer alkoh. Lösung von 3(bzw. 5)-[x-Amino-phenyl]-pyrazol mit Schwefelkohlenstoff (BUCHNER, HACHUMIAN, B. 35, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200—202° (Zers.).

x,x,x-Tribrom-3(bzw. 5)-(x-amino-phenyl)-pyrazol C₉H₆N₃Br₃ = N₂C₆H₃Br₃·NH₂. B. Beim Eintragen von Brom in eine äther. Lösung von 3(bzw. 5)-[x-Amino-phenyl]-pyrazol (BUCHNER, HACHUMIAN, B. 35, 41). — Mikroskopische Nadeln (aus viel Äther). F: 207°.

3. 4-Amino-3(bzw. 5)-methyl-5(bzw. 3)-phenyl-pyrazol C₁₀H₁₁N₃ =

$$H_2N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \text{ bzw. } H_2N \cdot C = C \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot NH \cdot \overset{\text{||}}{N} \text{ bzw. } C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot N \cdot NH$$

4-[2,4-Dinitro-benzalamino]-3(bzw. 5)-methyl-5(bzw. 3)-phenyl-pyrazol C₁₇H₁₃O₄N₆ = N₂C₆H₃(CH₃)(C₆H₃)·N:CH·C₆H₃(NO₂)₂. B. Beim Kochen von 1 Mol 4-Nitroso-3(bzw. 5)-methyl-5(bzw. 3)-phenyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 188) mit 1 Mol 2,4-Dinitrotoluol und Soda in Alkohol (SACHS, ALSLEBEN, B. 40, 673). — Gelbrote Säulen mit 1 C₂H₅O₂ (aus Eisessig). Verliert bei 130° den Krystalleisessig unter Rotfärbung und schmilzt bei 240°. Löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Die Alkalisalze sind dunkelrot.

4-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-3(bzw. 5)-methyl-5(bzw. 3)-phenyl-pyrazol C₁₈H₁₃O₂N₆ = N₂C₆H₃(CH₃)(C₆H₃)·N:C(CN)·C₆H₄·NO₂. B. Aus 4-Nitroso-3(bzw. 5)-methyl-5(bzw. 3)-phenyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 188) und 4-Nitro-benzylecyanid in Alkohol bei Gegenwart von Alkali (SACHS, ALSLEBEN, B. 40, 664, 673). — Hellrote Tafeln mit 1 C₂H₅O₂ (aus Eisessig). Verliert bei 130° den Krystalleisessig. F: 136°. Löslich in Aceton und Eisessig, schwerer löslich in Essigester, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Alkalisalze sind purpurrot.

4-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-3-methyl-1,5-diphenyl-pyrazol C₂₄H₁₇O₂N₆ =

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\text{||}}{N}$$

 (Bd. XXIII, S. 189) und 4-Nitro-benzylecyanid in Alkohol bei Gegenwart von Alkali (SACHS, ALSLEBEN, B. 40, 664, 674). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb und wird auf Zusatz von Wasser farblos.

1-[4-Brom-phenyl]-4-[4-nitro-α-cyan-benzalamino]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol

$$C_{24}H_{16}O_2N_6Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot N(C_6H_4Br) \cdot \overset{\text{||}}{N}$$

 4-nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 189) und 4-Nitro-benzylecyanid in Alkohol

bei Gegenwart von Alkali (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 664, 676). — Zinnoberrote Rhomben (aus Eisessig). F: 194°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

4-[4-Nitro- α -cyan-benzalamin]-3 (oder 5)-methyl-5 (oder 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_{19}H_{14}O_3N_6 =$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} C \cdot CH_3$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} C \cdot CH_3$ $C_6H_5 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}$ $B.$ Aus 4-Nitroso-3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Bd. XXIII, S. 189) und 4-Nitro-benzylecyanid in Alkohol bei Gegenwart von Alkali (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 664, 678). — Zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). F: 235°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist weinrot.

4. 4,4-Dimethyl-6-[β -amino-isobutyl]-2-phenyl-1,4-dihydro-pyrimidin

$C_{16}H_{22}N_2 = HC \begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{C(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{C(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} > C \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form.

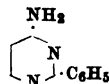
4,4-Dimethyl-6-[β -benzamino-isobutyl]-2-phenyl-1,4-dihydro-pyrimidin $C_{23}H_{27}ON_2 = HC \begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{C(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{C(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} > C \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzamidin und Phoron (Bd. I, S. 751) auf 160° bis 170° (TRAUBE, SCHWARZ, *B.* 32, 3173). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 203° und schmilzt bei 212°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{23}H_{27}ON_2 + HCl + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sintert bei 150° und schmilzt bei 165°. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

6. Monoamine $C_nH_{2n-11}N_3$.

1. Amine $C_{10}H_9N_3$.

1. α -Amino-[3-phenyl-pyridazin] $C_{10}H_9N_3 = N_2C_4H_4(NH_2) \cdot C_6H_5$ oder $N_2C_4H_4 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$ s. im Artikel 3-Phenyl-pyridazin, Bd. XXIII, S. 198.

2. 4-Amino-2-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_9N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-imid, Bd. XXIV, S. 180.

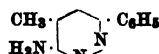


2. Amine $C_{11}H_{11}N_3$.

1. 3-[2(oder 3)-Amino-4-methyl-phenyl]-pyridazin $C_{11}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-[2(oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-pyridazin (Bd. XXIII, S. 202) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KATZENELLENBOGEN, *B.* 34, 3835). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol), Nadelbüschel (aus Wasser). F: 142—143°. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure 3-[2(oder 3)-Oxy-4-methyl-phenyl]-pyridazin (Bd. XXIII, S. 394). — Chloroplatinat. Stäbchen (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 260°. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei 170—171° unter Zersetzung.

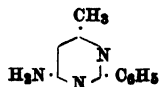
3-[2(oder 3)-Benzamino-4-methyl-phenyl]-pyridazin $C_{19}H_{15}ON_3 = N_2C_4H_4 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-[2(oder 3)-Amino-4-methyl-phenyl]-pyridazin, Benzoylchlorid und Natronlauge (KATZENELLENBOGEN, *B.* 34, 3836). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 178—179°.

2. 6-Amino-5-methyl-3-phenyl-pyridazin $C_{11}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.



6-Anilino-5-methyl-3-phenyl-pyridazin $C_{17}H_{15}N_3 = N_2C_4H_4(CH_3) \cdot (C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 5-Methyl-3-phenyl-pyridazon-(6)-anil, Bd. XXIV, S. 182.

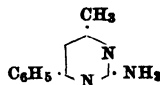
3. 6-Amino-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin $C_{11}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6)-imid, Bd. XXIV, S. 183.



6-Methylanilino-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin $C_{18}H_{17}N_3 = N_2C_6H(CH_3)(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin (Bd. XXIII, S. 202) und N-Methyl-anilin (WHEELER, *Am.* 20, 486). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 113°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{18}H_{17}N_3 + HI + H_2O$. Schmilzt, langsam erhitzt, gegen 198°.

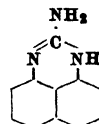
6-Äthylanilino-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin $C_{19}H_{19}N_3 = N_2C_6H(CH_3)(C_6H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (WHEELER, *Am.* 20, 486). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 87°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-2-Amino-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin $C_{11}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-6-phenyl-pyrimidon-(2)-imid, Bd. XXIV, S. 184.



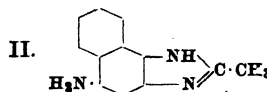
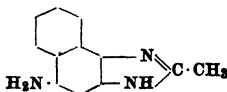
7. Monoamine $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. 2-Amino-perimidin $C_{11}H_9N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Perimidon-imid, Bd. XXIV, S. 193.

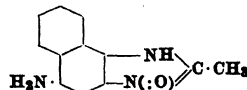


2. Amine $C_{12}H_{11}N_3$.

1. 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]¹⁾ $C_{12}H_{11}N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Kochen von N-Acetyl-2.4-dinitronaphthylamin-(1) mit Eisen und Salzsäure in verd. Alkohol (MARKFELDT, *B.* 31, 1175; vgl. GALLINEK, *B.* 33, 2315; MELDOLA, STREATFIELD, *Chem. N.* 82, 265). Aus 1-Oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] (S. 330) beim Erhitzen mit Eisen und Salzsäure in Alkohol (ME., EYRE, LANE, *Soc.* 83, 1200). — Nadeln mit 2H₂O (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 84–85°; die wasserfreie Base erweicht bei 128° und schmilzt bei 135° (ME., EYRON, *Soc.* 77, 1160). Unlöslich in Natronlauge (ME., EYRON). Gibt mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung einen weißen Niederschlag (ME., EYRON). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Phthalsäure (ME., LA., *Soc.* 85, 1597). Gibt beim Diazotieren und Verkothen des Diazoniumsalzes mit Alkohol 2-Methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 211) (ME., EYRON; ME., EYRE, LA.). Beim Erwärmen des Sulfats mit 3–4 Tln. rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO₃-Gehalt) entsteht 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(6' oder 7') (Syst. No. 3781) (G.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Farbw. Friedrichsfeld, D. R. P. 98141; *C.* 1898 II, 839; *Frdl.* 5, 624; MA.; G., D. R. P. 112713; *C.* 1900 II, 463; *Frdl.* 6, 940. — $C_{12}H_{11}N_3 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sintert unter Dunkelfärbung bei ca. 265° und schmilzt bei 282° (ME., EYRON). — $C_{12}H_{11}N_3 + 2HCl + H_2O$. Nadeln. Verliert bei 150–160° das Krystallwasser und 1HCl (ME., EYRON). — $C_{12}H_{11}N_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (ME., EYRON). — $C_{12}H_{11}N_3 + HNO_3 + 1/2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (ME., EYRON). — $C_{12}H_{11}N_3 + 2HCl + HgCl_2 + 5H_2O$. Farblose Nadeln, die beim Aufbewahren eine rote Farbe annehmen (ME., EYRE, LA.). Zersetzt sich bei ca. 280°. — Pikrat $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_5O_4N_3$. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 236° (Zers.) (ME., EYRON). — Oxalat $C_{12}H_{11}N_3 + C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Farblose Nadeln oder Rosetten. Nimmt an der Luft eine rötliche Farbe an (ME., EYRE, LA.).



4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1-oxyd $C_{12}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 1-Oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol], S. 330.

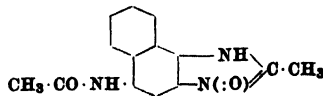


4'-Acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] $C_{14}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] mit wasserfreiem Natriumacetat und Acetanhydrid (MARKFELDT, *B.* 31, 1176). — Nadeln mit 2H₂O (aus Wasser) (MA.). Schmilzt oberhalb 280° (MA.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform (MA.). Unlöslich in Alkalilauge (MELDOLA, EYRON, *Soc.* 77, 1163). — $C_{14}H_{13}ON_3 + HCl + H_2O$. Nadeln. Ist beim Erhitzen auf 165° noch nicht ganz krystallwasserfrei (ME.,

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

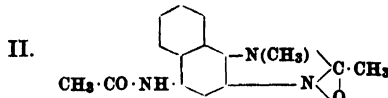
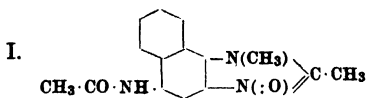
Ex.). — Pikrat $C_{14}H_{13}ON_3 + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 287° (Zers.) (ME., Ex.). — Acetat $C_{14}H_{13}ON_3 + 3C_2H_4O_2$. Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280° (MA.).

4'-Acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1-oxd $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 1-Oxy-4'-acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol], S. 331.



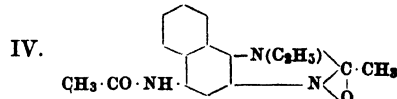
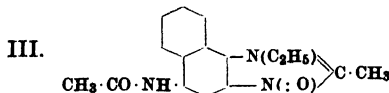
4'-Acetamino-1.2(oder 2.3)-dimethyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] $C_{16}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz des 4'-Acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazols] und Methyljodid in Methanol (MELDOLA, EYNON, Soc. 77, 1165). — Blättchen mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol). F: ca. 256° (Zers.). — Pikrat $C_{15}H_{16}ON_3 + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 273° (Zers.).

4'-Acetamino-2.3-dimethyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1(bezieh. 1.2)-oxyd $C_{16}H_{15}O_2N_3$, Formel I bezieh. II. B. Beim Kochen des Silbersalzes des 4'-Acetamino-2-methyl-



[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1(bezieh. 1.2)-oxyds mit Methyljodid und Methanol (MELDOLA, PHILLIPS, Soc. 75, 1014). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 200° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei ca. 250° unter Zersetzung und teilweiser Sublimation. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Färbt sich von 185° an dunkel und zersetzt sich bei 240—255° unter Verkohlungs.

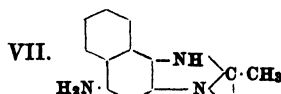
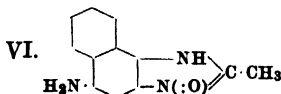
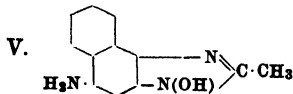
4'-Acetamino-3-äthyl-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1(bezieh. 1.2)-oxyd $C_{16}H_{17}O_2N_3$, Formel III bezieh. IV. B. Aus dem Silbersalz des 4'-Acetamino-2-methyl-



[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1(bezieh. 1.2)-oxyds und Äthyljodid (MELDOLA, EYRE, LANE, Soc. 83, 1188). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 192—193°. Scheidet sich aus Benzol in zwei verschiedenen Krystallformen aus: hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 179—181° und ockergelbe Warzen vom Schmelzpunkt 184—185°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther; leicht löslich in Säuren. — Chloroaurat. Ockergelbes Pulver. Entweicht bei 90° und schmilzt bei 180—187° unter Zersetzung. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 243—244° (Zers.).

4'-Benzamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol], Benzoylchlorid und Natronlauge (MELDOLA, EYRE, LANE, Soc. 83, 1199). — Prismen (aus Amylalkohol). F: 278—280° (Zers.) (ME., EYNON, Soc. 77, 1165).

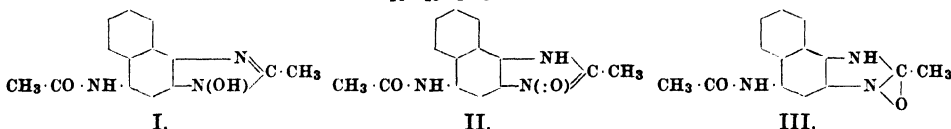
1-Oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] bezieh. **4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1-oxd** bezieh. **4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1.2-oxd** $C_{15}H_{11}ON_3$, Formel V bezieh. VI bezieh. VII. Zur Zusammensetzung und



Konstitution vgl. O. FISCHER, J. pr. [2] 75, 90. — B. Beim Behandeln von N-Acetyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) mit Zinn und Salzsäure (MELDOLA, STREATFIELD, Soc. 51, 692). — Bräunliche Prismen, die lufttrocken 8 1/3 (?) H₂O enthalten, bei 95—103° zu schmelzen beginnen, bei 210° wieder fest werden und bei 265° sich unter Schwärzung zersetzen (ME., EYRE, LANE, Soc. 83, 1186). Krystallisiert aus Alkohol mit 2 1/3 (?) H₂O in ockerfarbenen Prismen, die bei 82—85° weich, bei 173—175° wieder fest und undurchsichtig werden und sich bei 258° zu zersetzen beginnen (ME., EYRE, LA.). Die aus ihren Salzen in wägr. Lösung in Freiheit gesetzte Base ist in Wasser sehr leicht löslich, in krystallisierter Form löst sie sich jedoch nur langsam in Wasser auf (ME., EYRE, LA.). Löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol (ME., EYRE, LA.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Phthalsäure (ME., LA., Soc. 85, 1597). Beim Erhitzen mit Eisen und Salzsäure in

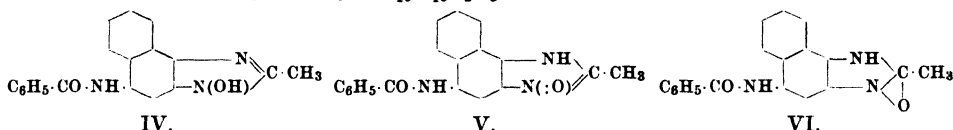
Alkohol entsteht 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 329) (ME., EYRE, LA.). Gibt beim Diazotieren und Verkothen des Diazoniumsalzes mit Alkohol 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1-oxyd (Bd. XXIII, S. 213) (ME., EYRE, LA.). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (ME., ST.). — Sulfat. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (ME., ST.). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln (ME., ST.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Schuppen. Zersetzt sich bei 238—242° (ME., EYRE, LA.). — Chloroplatinat. Krystallinischer Niederschlag (ME., ST.). — Acetat. Schuppen, die bei ca. 170° erweichen und bei ca. 270° verkohlen (ME., EYRE, LA.). — Oxalat. Nadeln (aus Wasser). Wird bei 205—210° weich und verkohlt zwischen 235° und 245° (ME., EYRE, LA.).

1-Oxy-4'-acetamino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] bzw. 4'-Acetamino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1-oxyd bzw. 4'-Acetamino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1.2-oxyd $C_{14}H_{13}O_2N_3$, Formel I bzw. II bzw. III. B. Bei der



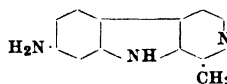
Einw. von Acetanhydrid, Eisessig und Natriumacetat auf 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1(bzw. 1.2)-oxyd (MELDOLA, PHILLIPS, *Soc.* **75**, 1012). — Nadeln. Zersetzt sich bei 288—290° (korrigiert) (ME., EYRE, LANE, *Soc.* **83**, 1186 Anm.). Löslich in Alkalilauge (ME., EYNON, *Soc.* **77**, 1163). — Das Silbersalz reagiert mit Äthyljodid unter Bildung von 4'-Acetamino-3-äthyl-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1(bzw. 1.2)-oxyd (ME., EYRE, LA.). — Silbersalz. Gelatinöser Niederschlag (ME., PH.). — Hydrochlorid. Nadeln (ME., EYNON).

1-Oxy-4'-benzamino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] bzw. 4'-Benzamino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1-oxyd bzw. 4'-Benzamino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1.2-oxyd $C_{19}H_{15}O_2N_3$, Formel IV bzw. V bzw. VI. B. Beim



Erhitzen des Sulfats des 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1(bzw. 1.2)-oxyds mit Benzoylchlorid und Natriumbenzoat (MELDOLA, PHILLIPS, *Soc.* **75**, 1015). — Ockerfarbene Schuppen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 279—280°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Essigester, Chloroform, Benzol und Toluol. — Hydrochlorid. Nadeln. — Sulfat. Blättchen. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 231° und zersetzt sich bei 237°.

2. 6-Amino-2'-methyl-[pyridino-3'.4':2.3-indol]¹⁾, Aminoharman $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Harmol (Bd. XXIII, S. 400) mit Chlorzinkammoniak und Ammoniumchlorid auf 250° unter Druck (O. FISCHER, *C.* **1901** I, 958). — Nadeln oder Blättchen. F: 298°. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen der Salze fluoreacieren blau. — Gibt beim Diazotieren und Verkothen des Diazoniumsalzes Harman (Bd. XXIII, S. 215). — Hydrochlorid. Prismen. Schwer löslich in Alkohol. — Sulfat. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Nitrat. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



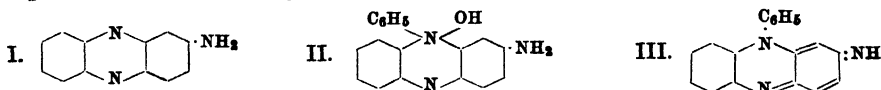
8. Monoamine $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. Amine $C_{12}H_9N_3$.

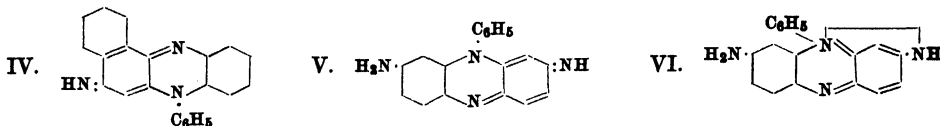
In diese Reihe gehört das 2-Amino-phenazin (Formel I, S. 332). Es ist die Muttersubstanz des 9-Phenyl-2-amino-phenaziniumhydroxyds (Aposafranin, Formel II, S. 332), das durch seine Fähigkeit zur Bildung einer farbigen Anhydrobase ausgezeichnet ist. Analog verhalten sich andere, in p-Stellung zu dem 3-wertigen Ringstickstoff Aminogruppen enthaltende Phenaziniumbasen, z. B. 10-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (Ros-indulin), 9-Phenyl-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd (Phenosafranin) und 2-Anilino-pheno-

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

safranin. Diese Anhydroverbindungen wurden von O. FISCHER, HEPP (*B.* 21 [1888], 2619; *A.* 256 [1889], 235, 263; 266 [1895], 202; *B.* 28 [1895], 2285) wegen ihrer genetischen Beziehungen zu p-Chinonimid-Derivaten und ihrer chinoiden Eigenschaften als Verbindungen von p-chinoider Struktur aufgefaßt (vgl. Formel III—V für die Anhydrobasen des Apo-

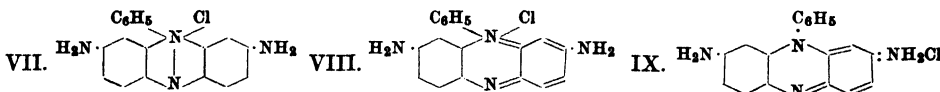


safranins, Rosindulins und Phenosafranins). KEHRMANN schloß sich anfänglich dieser Auffassung an (vgl. K., MESSINGER, *B.* 24 [1891], 588; K., *B.* 27 [1894], 3349; 28 [1895], 1710; *A.* 290 [1896], 250, 255, 256), wurde jedoch durch das chemische Verhalten von Rosindon (Bd. XXIII, S. 453; vgl. Einw. von Phosphorpentachlorid und von Dimethylsulfat) und

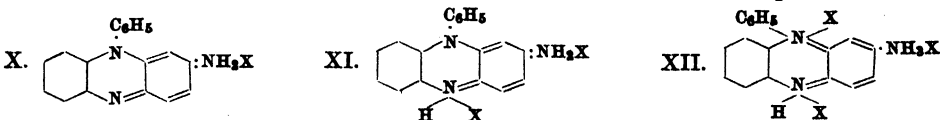


analogen Verbindungen veranlaßt, in Rosindon und den Anhydrobasen der Aminophenazinium-Reihe gemäß einem Vorschlag von NIETZKI (*B.* 29 [1896], 1446; vgl. a. *B.* 29, 2772) eine betainartige Bindung anzunehmen (s. Formel VI für Phenosafranin) (vgl. KEHRMANN, LOCHER, *B.* 31 [1898], 2434; K., *A.* 322 [1902], 7; K., STERN, *B.* 41 [1908], 12; K., *A.* 372 [1909], 310; vgl. ferner O. FISCHER, *B.* 29 [1896], 1870; O. F., HEPP, *B.* 30 [1897], 396; 31 [1898], 300; 33 [1900], 1485). Auf Grund späterer vergleichender Untersuchungen über Farben und Absorptionsspektren der Anhydrobasen und ihrer Salze nahm KEHRMANN die p-chinoide Formulierung der Anhydrobasen wieder auf (vgl. K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 46 [1913], 2134; 47 [1914], 1898; K., SPEITEL, GR., *B.* 47, 3213; K., *A.* 414 [1917], 133, 142; K., SANDOZ, *Helv.* 4 [1921], 32; K., PRUNIER, *Helv.* 7 [1924], 986).

Die den Farbbasen entsprechenden einsäurigen Salze wurden ursprünglich mit einer Bindung zwischen den beiden Ringstickstoff-Atomen formuliert (s. Formel VII für Phenosafraninchlorid) (vgl. BERNTHSEN, *B.* 19 [1886], 2693; NIETZKI, *B.* 19, 3020; WITT, *B.* 20 [1887], 1183; 21 [1888], 720; N., OTTO, *B.* 21, 1601). Die Unhaltbarkeit dieser Formulierung

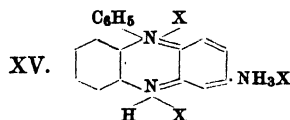
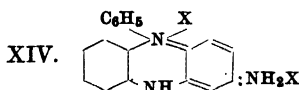
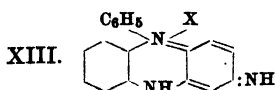


wurde von KEHRMANN nachgewiesen (vgl. K., MESSINGER, *J. pr.* [2] 46 [1892], 571; K., *A.* 290 [1896], 247 Anm. 3; K., SCHAFOSCHNIKOW, *B.* 30, 1568). KEHRMANN nahm an, daß bei der Salzbildung die p-chinoiden Anhydrobasen in o-chinoide Salze (vgl. Formel VIII für Phenosafraninchlorid) übergehen. Als Bestätigung hierfür betrachtete er die Überführung der Salze von Aposafrafin, Phenosafranin usw. in die NH₂-freien Phenylphenaziniumsalze, für die nur o-chinoide Formulierung in Betracht kommt (vgl. K., MESSINGER, *B.* 24 [1891], 588, 2168; K., *B.* 27 [1894], 3349; 28 [1895], 1710; NIETZKI, *B.* 29 [1896], 1445, 2771; K., *A.* 290 [1896], 252, 256; *B.* 29 [1896], 2319; K., SCHAFOSCHNIKOW, *B.* 29 [1896], 2967; 30 [1897], 1567; K., *B.* 33 [1900], 396, 397; K., WOLFF, *B.* 33, 1543; K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 46 [1913], 2134). Dagegen verfochten JAUBERT (*B.* 28 [1895], 271, 510, 1581; *Bl.* [3] 23 [1900], 178) und O. FISCHER (vgl. F., HEPP, *B.* 29 [1896], 361; F., *B.* 29, 1870; F., H., *B.* 30 [1897], 396) für Phenosafraninchlorid und analoge Salze p-chinoide Formeln (vgl. Formel IX) und zogen diese zur Erklärung des Verhaltens bei der Diazotierung heran (vgl. dazu auch BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* 101 [1912], 1840; K., *A.* 414 [1917], 143). Eine vergleichende Untersuchung der Farben und Absorptionsspektren führte KEHRMANN schließlich zu der Annahme, daß die in p-Stellung zum Ringstickstoffatome

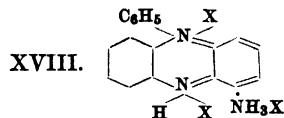
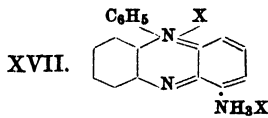
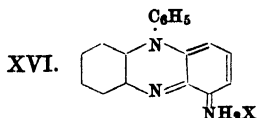


aminosubstituierten Phenaziniumbasen infolge ihres desmotropen Charakters Salze teils von p-chinoider, teils von o-chinoider Struktur bilden können (s. z. B. Formel X—XII für Aposafrafinisalze, Formel XIII—XV für Salze des 10-Phenyl-2-amino-phenaziniumhydroxyds; den nicht p-chinoid formulierbaren, in o-Stellung zum Ringstickstoff Aminogruppen ent-

haltenden Phenaziniumsalzen werden o-chinoide Formeln, z. B. Formel XVI—XVIII, erteilt (vgl. K., HA., GR., B. 46 [1913], 2306; K., B. 46, 3038; K., HA., GR., B. 47 [1914], 1896; K., SPEITEL, GR., B. 47, 3207, 3368; K., A. 414 [1917], 133, 149; K., SANDOZ, *Helv.* 4 [1921], 34; 5 [1922], 895; 6 [1923], 983; 8 [1925], 250). Zur Schreibweise dieser Formeln vgl. a.

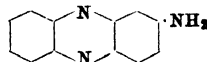


KEHRMANN, *Helv.* 5 [1922], 70; vgl. a. *Helv.* 4 [1921], 528. Weitere Versuche, den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe bei diesen Verbindungen formelmäßig zum Ausdruck zu bringen, s. bei DILTHERY (*J. pr.* [2] 109 [1925], 300; vgl. a. B. 55 [1922], 1278) und BURAWOY (*B.* 63 [1930], 3169; 64 [1931], 471). Vom heutigen Standpunkt aus

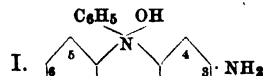


betrachtet ist eine Entscheidung zwischen den oben diskutierten Formeln auf Grund des bisher beigebrachten experimentellen Materials nicht möglich. Diese Einschränkung gilt namentlich für die qualitativen optischen Feststellungen KEHRMANNs, die mit den Mitteln der modernen quantitativen Absorptionsspektrophotometrie wiederholt werden müßten (vgl. z. B. RADULESCU, OSTROGOVICH, B. 64 [1931], 2235). Für die Anhydrobasen könnte man geneigt sein, die chinoide Formel der Betainformel vorzuziehen, weil Anhydrobasen von Aminoverbindungen nur dann auftreten, wenn sie chinoid formulierbar sind (vgl. KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, B. 47, 3206). Jedoch mahnt auch hier der Fall des Dinaphthoprasindons, das nur betainartig formulierbar ist (vgl. Bd. XXIII, S. 473), zur Vorsicht (vgl. KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, B. 46, 2137 Anm. 2).

1. **2-Amino-phenazin** $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,4'-Diamino-diphenylamin durch Oxydation mit Braunstein (NIETZKI, BAUR, B. 28, 2979) oder mit Kaliumdichromat und Eisessig (HEWITT, NEWMAN, WINMILL, Soc. 95, 583). Aus 2,4-Diamino-diphenylamin beim Erhitzen mit Bleidioxyd (BESTHORN bei O. FISCHER, B. 29, 1875). Man reduziert 2,4'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin mit Zinnchlorür und Salzsäure und kocht das entstandene, nicht näher beschriebene 2'-Oxy-2,4-diamino-diphenylamin mit Braunstein in ammoniakalischer Lösung (N., SIMON, B. 28, 2975). Aus 4,6-Dinitro-2'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) durch Kochen mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in Alkohol (ULLMANN, A. 366, 91). Bei der Zinkstaub-Destillation von 2,3-Diamino-phenazin, neben wenig Phenazin (F., HEPP, B. 22, 357). — Rote Nadeln (aus Benzol oder Xylol). F: 290—291° (U.). Sublimierbar (F., H.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit orangegelber, in Eisessig mit roter Farbe (U.). Die verd. Lösungen fluorescieren orangerot (F., H.). Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen erst grün, dann rot (U.). — Liefert beim Kochen mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Phenazin (F., H.). — $2C_{12}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Nadeln mit ca. $2,5H_2O$ (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., H.).

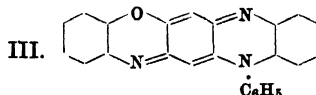
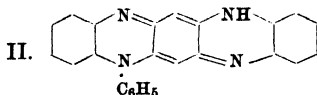


2-Amino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-phenaziniumhydroxyd, Aposafranin $C_{18}H_{15}ON_2$, Formel I¹⁾. Die eingetragene Stellungsbezeichnung bezieht sich auf die vom Namen „Aposafranin“ abgeleiteten Namen. — B. Durch Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit salzsaurem Anilin und Anilinwasser unter Druck auf 160—170° (BARBIER, SISLEY, Bl. [4] 1, 470; A. ch. [8] 13, 136). Aus dem Eisenchlorid-Doppelsalz des N-Phenyl-phenaziniumhydroxyds (Bd. XXIII, S. 225) beim Behandeln mit Ammoniak unter Luftzutritt (KEHRMANN, B. 29, 2317; K., SCHAPOSCHNIKOW, B. 30, 2624). Aus 9-Phenyl-2-chlor-phenaziniumhalogenid bei der Einw. von Ammoniak in wäßr. Lösung (O. FISCHER, HEPP, B. 33, 1488). Aus dem Chlorostannat des 10-Phenyl-1,3-diamino-9,10-dihydro-phenazins (S. 388) durch Behandeln mit Natriumcarbonat, Ammoniak oder Anilin in wäßr. Lösung (KEHRMANN, KRAMER, B. 33, 3078). Aus 2-Anilino-aposafranin (S. 391) durch längeres Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgendes Kochen mit Bleidioxyd (F., H., B. 28, 2288). Aus Pheno-



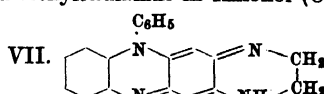
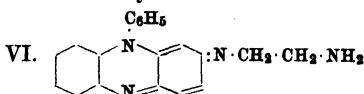
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

safranin (S. 394) durch Diazotieren mit 1 Mol Natriumnitrit und Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* 19, 3018; N., OTTO, *B.* 21, 1590; SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 29, 541) oder Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *A.* 286, 187) in alkoh. Lösung und Verkochen des Diazoniumsalzes. — Aposafraaninchlorid löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, in Schwefelsäuremonohydrat mit braunroter, in mäßig konzentrierter Salzsäure mit grüner Farbe; beim Verdünnen schlägt die Farbe nach Rot um (F., H., *A.* 286, 188; vgl. N., O., *B.* 21, 1592). Die Salze lösen sich in Wasser mit roter Farbe (F., H., *A.* 286, 188; N., O., *B.* 21, 1592). — Aposafraanin liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 180° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 28, 2286) oder mit 75%iger Schwefelsäure auf 170—180° (JAUBERT, *B.* 28, 275) Aposafraanon (Bd. XXIII, S. 413); Aposafraanon entsteht auch beim Kochen von Aposafraanin mit verd. Natronlauge (KEHRMANN, *B.* 28, 1716; K., BÜRGIN, *B.* 29, 1820). Beim Behandeln von Aposafraaninchlorid oder -sulfat mit Natriumnitrit in Schwefelsäure unter Kühlung, Aufbewahren des Reaktionsgemisches mit Alkohol und nachfolgenden Versetzen mit Eisenchlorid und verd. Salzsäure entsteht das Eisenchlorid-Doppelsalz des N-Phenyl-phenaziniumhydroxyds (Bd. XXIII, S. 225) (KEHRMANN, *B.* 29, 2316; K., SCHAPOSCHNIKOW, *B.* 29, 2968; vgl. NIETZKI, *B.* 29, 1445). Beim Erhitzen von Aposafraaninchlorid mit Anilin erhält man 2-Anilino-aposafraanin (S. 391) und N-Phenyl-2-anilino-aposafraanin (S. 391) (F., H., *A.* 286, 189, 194; *B.* 28, 2288; 29, 364, 365; KEHRMANN, *B.* 28, 1713). Beim Kochen von Aposafraaninchlorid mit o-Phenylendiamin und salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol entsteht N-Phenyl-fluorindin (Formel II; Syst. No. 4030) (F., H., *B.* 29, 367). Beim Kochen von Aposafraaninchlorid mit p-Phenylendiamin und salzsaurem p-Phenylendiamin in Alkohol entsteht 2-[4-Amino-anilino]-aposafraanin (S. 393) (F., H., *B.* 29, 366). Beim Kochen von Aposafraaninchlorid mit 2-Amino-phenol



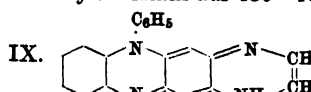
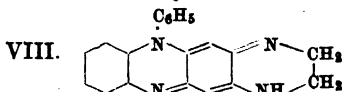
und salzsaurem 2-Amino-phenol in Alkohol erhält man die Verbindung der Formel III (Syst. No. 4671) (F., GIESEN, *B.* 30, 2493). — Die Salze färben Wolle und Seide bläulichrot (N., O.). — Anhydrobase C₁₈H₁₃N₃, Formel IV bezw. V. B. Aus dem Chlorid bei der Einw. von Kalilauge (F., H., *A.* 286, 188). Dunkle, grünlichschimmernde Krusten (aus Methylal). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in Wasser. Beständig in trockenem Zustand; zersetzt sich beim Erhitzen mit Benzol. — Chlorid. Schwach grünlich schimmernde Prismen (aus verd. Alkohol) (F., H., *A.* 286, 188; vgl. B., S., *Bl.* [4] 1, 470; *A. ch.* [8] 13, 136). — Bromid C₁₈H₁₄N₃·Br. Dunkelrote, grünlichschimmernde Prismen (aus Alkohol) (F., H., *B.* 33, 1488). — Sulfat C₁₈H₁₄N₃·HSO₄ (N., O., *B.* 21, 1591). — Nitrat C₁₈H₁₄N₃·NO₃. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich (N., O.). — 2C₁₈H₁₄N₃·Cl + PtCl₄. Rötliches Krystallpulver (B., S., *Bl.* [4] 1, 470; *A. ch.* [8] 13, 136; vgl. N., O.).

Verbindung C₂₀H₁₈N₄ oder C₂₀H₁₆N₄, Formel VI oder VII. B. Aus Aposafraaninchlorid durch Kochen mit Äthylendiamin und salzsaurem Äthylendiamin in Alkohol (O. FISCHER,



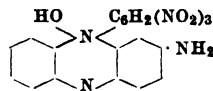
GIESEN, *B.* 30, 2491). — Bläulichgrün reflektierende Krystalle (aus Alkohol). Gibt beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Alkohol oder bei der Einw. von Quecksilberoxyd in Nitrobenzol die Verbindung C₂₀H₁₆N₄ oder C₂₀H₁₄N₄ (s. u.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen in Rot übergeht.

Verbindung C₂₀H₁₆N₄ oder C₂₀H₁₄N₄, Formel VIII oder IX. B. Durch Erhitzen von Aposafraaninchlorid mit Äthylendiamin und salzsaurem Äthylendiamin auf 150—160° (O. FI-

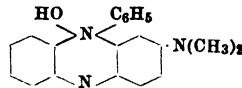


SCHER, GIESEN, *B.* 30, 2492). Zur Bildung s. auch die vorhergehende Verbindung. — Grün-glänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Benzol mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von wenig Mineralsäure rot, bei weiterem Säurezusatz violett und dann blau. Löslich in heißem Eisessig mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung C₂₂H₁₈ON₄ oder C₂₂H₁₆ON₄ (bräunlicher, sehr schwer löslicher Niederschlag).

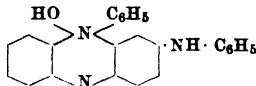
9-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-2-amino-phenaziniumhydroxyd, 9-Pikryl-2-amino-phenaziniumhydroxyd, o.p.o'-Trinitro-aposafranin $C_{18}H_{12}O_7N_6$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{18}H_{11}O_6N_6 \cdot Cl$. *B.* Aus nicht näher beschriebenen Trinitrophenosafranin (erhalten durch gemeinsame Oxydation von 2'.4'.6'-Trinitro-3-amino-diphenylamin und salzsaurem p-Phenylendiamin und Erhitzen des hierbei entstehenden blaugrünen Indamins mit Alkohol) durch Kochen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Alkohol und nachfolgendes Behandeln mit Salzsäure (JAUBERT, *B.* 31, 1188). Ähnelt dem Aposafranin.



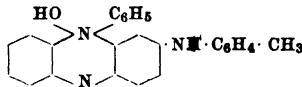
2-Dimethylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-dimethylamino-phenaziniumhydroxyd, N.N-Dimethyl-aposafranin $C_{20}H_{18}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Nitrat entsteht aus dem Eisenchlorid-Doppelsalz des N-Phenyl-phenaziniumhydroxyds bei der Einw. von Dimethylamin in alkoh. Lösung und nachfolgender Behandlung mit Natriumnitrat (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* 30, 2624; SCH., *Ж.* 29, 548). Aus N.N-Dimethyl-phenosafranin (S. 396) durch Diazotieren und Verkothen in alkoh. Lösung (AGFA, D. R. P. 102458; *C.* 1899 II, 504; *Frdl.* 5, 362). — Gibt beim Kochen in alk. Lösung Dimethylamin und Aposafranin. Liefert beim Erwärmen mit wäbr. $NaHSO_3$ -Lösung in Gegenwart von Luft eine Sulfonsäure, die bei der Einw. von wäbrig-alkoholischer Natronlauge in N.N-Dimethyl-safranin übergeht (AGFA). — Die Salze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die beim Verdünnen in Violett umschlägt. — Dichromat $(C_{20}H_{18}N_3)_2C_2O_7$. Braunviolettetes Krystallpulver. — Nitrat $C_{20}H_{18}N_3 \cdot NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 110°). Bronzeglänzende Prismen (aus salpetersäurehaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. — $2C_{20}H_{18}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Bronzeglänzende Krystallkörner. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser.



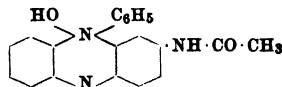
2-Anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-anilino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-aposafranin $C_{24}H_{18}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Eisenchlorid-Doppelsalz des N-Phenyl-phenaziniumhydroxyds beim Versetzen mit Anilin in alkoh. Lösung, Verdunsten der vom Eisenhydroxyd abfiltrierten Lösung an der Luft und nachfolgenden Behandeln mit heißer verdünnter Salzsäure (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* 30, 2625; SCH., *Ж.* 29, 550); aus 9-Phenyl-2-chlor-phenaziniumchlorid beim Erwärmen mit Anilin in verd. Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 30, 1831). — Anhydrobase $C_{24}H_{17}N_3$. *B.* Aus dem Chlorid auf Zusatz von Ammoniak (F., H., *B.* 30, 1831). Dunkle Prismen (aus verd. Alkohol). F: 201°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure mit grüner Farbe. — Chlorid. Blauviolette Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser (K., SCH.). Löslich in heißer verdünnter Salzsäure mit violetter Farbe (K., SCH.). Färbt Wolle und Seide heliotropfarben (SCH.). — Nitrat. Bronzeglänzende Nadeln (F., H.). — $2C_{24}H_{18}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Blaue Krystalle. Unlöslich in Wasser (K., SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in Violett übergeht (K., SCH.).



2-p-Toluidino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-p-toluidino-phenaziniumhydroxyd, N-p-Tolyl-aposafranin $C_{25}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Bromid entsteht aus 9-Phenyl-2-chlor-phenaziniumbromid durch Erwärmen mit p-Toluidin in verd. Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 33, 1489). — Anhydrobase $C_{25}H_{20}N_3$. *B.* Aus dem Bromid durch Kochen mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak (F., H.). Dunkelviolette Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Wasser und Ligroin. — Bromid $C_{25}H_{20}N_3 \cdot Br$. Bronzeglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — $2C_{25}H_{20}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen.



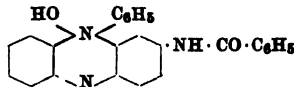
2-Acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-acetamino-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-aposafranin $C_{20}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht aus Aposafraninchlorid durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1591; SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 29, 542). — Die Lösungen der Salze sind gelb (SCH.). — Beim Behandeln des Chlorids mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak an der Luft entsteht nicht näher beschriebenes N-Acetyl-phenosafranin, das beim Erhitzen mit Salzsäure Phenosafranin liefert (KEHRMANN, SCH.,



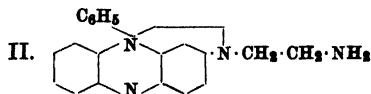
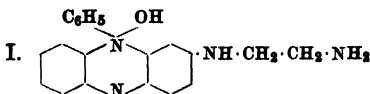
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Amidophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

B. 30, 1565). — Anhydrobase. *B.* Aus dem Chlorid bei der Einw. von Natronlauge (SCH.). Blauviolette Nadeln. Löslich in Alkohol und Äther. Zieht aus der Luft Kohlendiäoxyd an. — Chlorid $C_{30}H_{18}ON_3 \cdot Cl$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). Die wäßr. Lösung fluoresciert (SCH.). — Carbonat. Braune Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (SCH.).

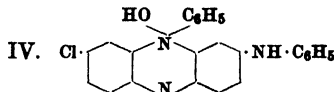
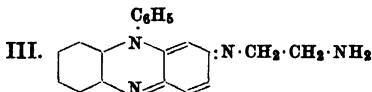
2-Benzamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-benzamino-phenaziniumhydroxyd, N-Benzoyl-aposafranin $C_{28}H_{18}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Anhydrobase $C_{26}H_{17}ON_3$. *B.* Aus Aposafraninchlorid durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter Luftausschluß (O. FISCHER, HEPP, *B.* 28, 2285). Dunkelviolette Blättchen mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Stark basisch. Liefert beim Kochen mit Mineralsäuren Benzoesäure und Aposafraninsalz. Gibt gelbe Salze.



2-[β-Amino-äthylamino]-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-[β-amino-äthylamino]-phenaziniumhydroxyd, N-[β-Amino-äthyl]-aposafranin $C_{20}H_{20}ON_4$, Formel I¹⁾. — Anhydrobase $C_{20}H_{18}N_4$, Formel II bzw. III. Eine Verbindung $C_{30}H_{18}N_4$, der vielleicht die Konstitution nach Formel II bzw. III zukommt, s. S. 334.



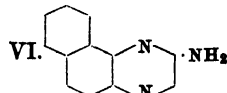
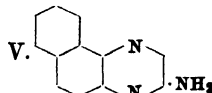
7-Chlor-2-anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-chlor-2-anilino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-6-chlor-aposafranin $C_{24}H_{18}ON_3Cl$, Formel IV¹⁾. *B.*



Das Chlorid entsteht aus 9-Phenyl-2,7-dichlor-phenaziniumchlorid bei der Einw. von Anilin in alkoh. Lösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* 31, 302). — Chlorid $C_{24}H_{17}ClN_3 \cdot Cl$. Messingglänzende Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Wasser mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — $2C_{24}H_{17}ClN_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Schwarze, schwer lösliche Blättchen.

2. 2 (oder 3)-Amino-5.6-benzo-chinoxalin $C_{13}H_9N_3$, Formel V oder VI.

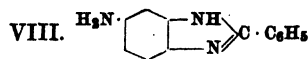
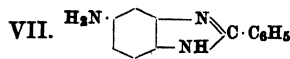
3(oder 2)-Chlor-2(oder 3)-amino-5.6-benzo-chinoxalin („Chlor-amino-naphthochin-



oxalin“) $C_{13}H_8N_3Cl = C_{10}H_6 \begin{matrix} N:CCl \\ \diagdown \\ N:C \cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3(oder 2)-Chlor-5.6-benzo-chinoxalin-(2 oder 3)-imid, Bd. XXIV, S. 198.

2. Amine $C_{13}H_{11}N_3$.

1. 5 (bzw. 6)-Amino-2-phenyl-benzimidazol



$C_{13}H_{11}N_3$, Formel VII bzw. VIII. *B.* Aus 5(bzw. 6)-Nitro-2-phenyl-benzimidazol durch Reduktion mit Zinn und siedender konzentrierter Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 309; vgl. LAUTH, *Bl.* [3] 17, 619) oder mit Zinnchlorür und warmer konzentrierter Salzsäure (PINNOW, WISKOTT, *B.* 32, 903). Aus Benzoesäure-[2,4-dinitro-anilid] durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure (KYM, *B.* 32, 2179; vgl. MUTTELET, *Bl.* [3] 19, 520). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 296—297° (K.). Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester, heißem Chloroform und heißem Anilin, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser (P., W.). Die Lösungen zeigen violette Fluoreszenz (K.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: P., W.; L. — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure (H.). — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HBr$. Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen (P., W.). — $C_{13}H_{11}N_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Säuren (H.). — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (H.). — Pikrat $C_{13}H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 220° (P., W.).

5-Amino-1.2-diphenyl-benzimidazol $C_{18}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-1.2-diphenyl-benzimidazol durch Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 870) oder mit Zinkstaub und heißer Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] 74, 247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (M.), 191—192° (v. W., K.). Krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln mit 1 H_2O , die bei 172—173° schmelzen (M.).

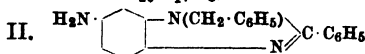
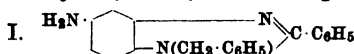
1-o-Tolyl-5-amino-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{17}N_3 =$

$H_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{array} \begin{array}{c} \diagdown N \\ \diagup N(C_6H_5) \end{array} C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol durch Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

1-p-Tolyl-5-amino-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{17}N_3 =$

$H_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{array} \begin{array}{c} \diagdown N \\ \diagup N(C_6H_5) \end{array} C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol durch Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 870). — Schuppen (aus Alkohol). F: 193°.

1-Benzyl-5(oder 6)-amino-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{17}N_3$, Formel I bezw. II.



a) Präparat von Pinnow, Wiskott. *B.* Aus 1-Benzyl-5(oder 6)-nitro-2-phenyl-benzimidazol durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in der Wärme (PINNOW, WISKOTT, *B.* 32, 902). — Prismen (aus Essigester). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Wasser. — $C_{20}H_{17}N_3 + 2HBr$. Nadeln mit 5 H_2O (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 102°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Das aus Alkohol durch Äther gefällte Salz zersetzt sich oberhalb 200°. — Pikrat $C_{20}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 231°.

b) Präparat von Hinsberg, Koller. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 1.2.4-Triamino-benzol bei mehrtägigem Aufbewahren mit Benzaldehyd in Alkohol (HINSBERG, KOLLER, *B.* 29, 1502). — Krystallpulver (aus wäßrig-alkoholischer Natriumchlorid-Lösung). F: 121°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit blauer Fluorescenz. — $C_{20}H_{17}N_3 + 2HCl$. Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

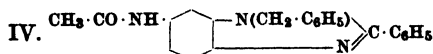
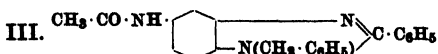
1-β-Naphthyl-5-amino-2-phenyl-benzimidazol $C_{22}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-β-Naphthyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol durch Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 871). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°; schmilzt nach dem Erstarren oder nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 195°.

5(bzw. 6)-Acetamino-2-phenyl-benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} \begin{array}{c} \diagdown N \\ \diagup N(C_6H_5) \end{array} C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5(bzw. 6)-Amino-2-phenyl-benzimidazol durch Kochen mit Eisessig (PINNOW, WISKOTT, *B.* 32, 904) oder durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid (KYM, *B.* 32, 2179). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 245—246° (K.), 241° (P., W.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther und Benzol (P., W.). Leicht löslich in verd. Salzsäure (K.).

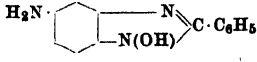
5-Acetamino-1.2-diphenyl-benzimidazol $C_{21}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-1.2-diphenyl-benzimidazol bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] 74, 247). — Nadeln (aus Benzol). F: 254°. Sehr leicht löslich in Eisessig.

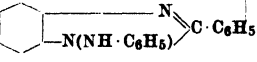
1-Benzyl-5(oder 6)-acetamino-2-phenyl-benzimidazol $C_{22}H_{19}ON_3$, Formel III oder IV. *B.* Aus 1-Benzyl-5(oder 6)-amino-2-phenyl-benzimidazol vom Schmelzpunkt 192° beim



Kochen mit Eisessig (PINNOW, WISKOTT, *B.* 32, 903). — Krystalle (aus Wasser). F: 214°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, mäßig löslich in Eisessig und heißem Wasser.

5 (bzw. 6) - Benzamino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3 =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Aus N,N'-Dibenzoyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.3) in Essigsäure durch Kochen mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, B. 14, 2653). — Blättchen mit 1 H₂O (aus Alkohol). Erweicht bei 125°; F: 214°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{20}H_{15}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1 - Oxy - 5 - amino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{15}H_{11}ON_3$,  s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIV, S. 135.

1 - Anilino - 5 - amino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{16}H_{14}N_4$,  s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, J. pr. [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 39. — B. Aus Chrysoidin durch Kochen mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure in Methanol (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2596; AGFA, D. R. P. 76491; Frdl. 4, 80). — Gelbliches Pulver (aus Alkohol); F: 223° (Zers.) (N., W.); Blättchen (aus Pyridin); F: 228° (F., J. pr. [2] 107, 39); Nadeln (aus Alkohol oder Benzol); schmilzt oberhalb 230° unter Zersetzung (AGFA). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser (N., W.; AGFA). Die Lösungen färben sich an der Luft rasch braun (N., W.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: (N., W.; AGFA, D. R. P. 79425; Frdl. 4, 707. — $C_{16}H_{14}N_4 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol) (N., W.).

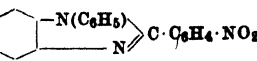
1 - [2 - Sulfo - anilino] - 5 - amino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{19}H_{16}O_3N_4S =$
 $H_2N \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, J. pr. [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 39. — B. Aus nicht näher beschriebener 2.4-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(2') (aus o-Diazobenzolsulfonsäure und m-Phenylendiamin) durch Kochen mit Benzaldehyd und Salzsäure in Methanol (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2600). — Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Wasser (N., W.). Die leicht löslichen Alkalisalze schmecken sehr süß (N., W.).

1 - [3 - Sulfo - anilino] - 5 - amino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{19}H_{16}O_3N_4S =$
 $H_2N \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2600). — Krystalle. Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Die leicht löslichen Alkalisalze schmecken sehr süß.

1 - [4 - Sulfo - anilino] - 5 - amino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{19}H_{16}O_3N_4S =$
 $H_2N \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Aus nicht näher beschriebener 2.4-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(4') (aus p-Diazobenzolsulfonsäure und m-Phenylendiamin) durch Erhitzen mit Benzaldehyd und wenig Salzsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2599). — Nadeln (aus Natronlauge + Essigsäure). Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Die leicht löslichen Alkalisalze schmecken sehr süß.

1 - Anilino - 5 - acetamino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{21}H_{18}ON_4 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(H \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2597). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Wird bei 188° dunkel; F: 216°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

1 - Anilino - 5 - benzamino - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{26}H_{20}ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(H \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2597). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 208°; F: 221°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Ligroin und Aceton.

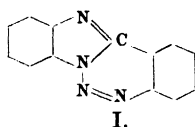
1-Phenyl-6-anilino-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{22}H_{15}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel.  B. Man erwärmt 1-Amino-2.4-dianilino-benzol mit 2-Nitro-benzaldehyd und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus absol. Alkohol um (O. FISCHER, A. 286, 181). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Alkohol.

1-Anilino-5-amino-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 42. — *B.* Durch Kochen von salzsaurem Chrysoidin mit 2-Nitro-benzaldehyd und Salzsäure in Methanol (NOELTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2601). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 118—119° (Zers.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin.

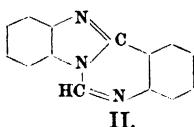
1 - Anilino - 5 - amino - 2 - [3 - nitro - phenyl] - benzimidazol $C_{19}H_{15}O_2N_5$ = $H_2N \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (NOELTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2601). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (Zers.). Löslich in Alkohol und Benzol.

1 - Anilino - 5 - amino - 2 - [4 - nitro - phenyl] - benzimidazol $C_{19}H_{15}O_2N_5$ = $H_2N \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog 1-Anilino-5-amino-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol (NOELTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2602). — Rote Krystalle. F: 211° (Zers.). Schwerer löslich als 1-Anilino-5-amino-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol.

2. 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol $C_{13}H_{11}N_3$ = $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-benzamid durch Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin auf 190° (NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3066). Aus 2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] durch Kochen mit Zinnchlorür und roher Salzsäure (D: 1,2) (MIKLAŠZEWSKI, *N.*, *B.* **34**, 2957). Aus 2-Amino-benzoesäure-[2-amino-anilid] bei der Destillation (*N.*, *B.* **32**, 1465). Aus der Verbindung $C_{13}H_9N_4$ (Formel I; Syst. No. 4027) durch Kochen mit Natrium und Amylalkohol (*N.*, *B.* **32**, 1477). Aus der Verbindung $C_{14}H_9N_3$ (Formel II; Syst. No. 3814) durch Kochen mit verd. Alkalilauge oder mit Salzsäure oder Salpetersäure (*N.*, *B.* **32**, 1474). — Säulen (aus Alkohol). F: 211° (*N.*, *B.* **30**, 3067). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Äther, sehr schwer in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Alkalilaugen (*N.*, *B.* **30**, 3067). — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure (D: 1,2) in Alkohol die Verbindung $C_{13}H_9N_4$ (Formel I) (*N.*, *B.* **31**, 315). Beim Kochen mit Ameisensäure oder Ameisensäureamid entsteht die Verbindung $C_{14}H_9N_3$ (Formel II) (*N.*, *B.* **32**, 1474). — $AgC_{13}H_9ON_3$. In Alkohol unlöslicher Niederschlag (*N.*, *B.* **32**, 1466). — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl$. Prismen. F: 275° (Zers.) (*N.*, *B.* **30**, 3067). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Wasser. — $C_{13}H_{11}N_3 + HNO_3$ (*N.*, *B.* **32**, 1476). — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Schwärzt sich von 250° bis 280° (*N.*, *B.* **30**, 3067). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus angesäuertem Wasser.



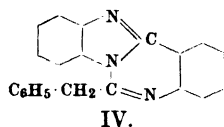
I.



II.



III.



IV.

2-[2-Acetamino-phenyl]-benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3$ = $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1469). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 213—214° unter Übergang in die Verbindung $C_{15}H_{11}N_3$ (Formel III; Syst. No. 3814). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-[2-Benzamino-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3$ = $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1472). — Nadeln (aus Alkohol). F: 251°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Wasser.

2-[2-Phenacetamino-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{17}ON_3$ = $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{21}H_{15}N_3$ (Formel IV; Syst. No. 3818) bei der Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1473). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3. 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol $C_{13}H_{11}N_3$ = $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] durch Kochen mit Zinnchlorür und roher Salzsäure (D: 1,2) (MIKLAŠZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2958). Aus 2-[3-Nitro-phenyl]-benz-

imidazol durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium auf 100° (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 906). — Hellgelbe Stäbchen. F: 250—251° (M., N.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Wasser (M., N.; P., W.). Löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Alkalilaugen (M., N.). — $C_{13}H_{11}N_2 + 2HCl$. Prismen. F: 328° (M., N.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_2 + HNO_3$. Nadeln. F: 265—270° (Zers.) (M., N.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

2-[3-Acetamino-phenyl]-benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2961) oder durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Eisessig (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 907). — Nadeln (aus Alkohol). F: 288° (M., N.). Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in Aceton, sehr schwer in Benzol (M., N.).

2-[3-Benzamino-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2961). — Krystalle. F: 139° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol. Unlöslich in Alkalilaugen und verd. Säuren.

3,3'-Di-[benzimidazol-(2)]-thiocarbanilid $C_{27}H_{20}N_6S =$

$(C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2 CS$. *B.* Aus 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2962). — Gelbe, amorphe Masse. F: 263° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkalilaugen.

1-[3-Amino-benzyl]-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{18}N_4 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-benzyl]-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100° (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 907). — Prismen (aus Methanol). F: 194°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, mäßig in Äther und heißem Methanol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

1-[3-Acetamino-benzyl]-2-[3-acetamino-phenyl]-benzimidazol $C_{24}H_{22}O_2N_4 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[3-Amino-benzyl]-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in Eisessig (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 907). — Prismen (aus Alkohol). F: 219°.

4. 2-[4-Amino-phenyl]-benzimidazol $C_{13}H_{11}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

B. Aus 4-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (LAUTH, *Bl.* [3] 17, 619) oder durch Kochen mit Zinnchlorür und roher Salzsäure (D: 1,2) (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2959). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (L.; M., N.), 235—236° (KYM, *B.* **33**, 2848). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (M., N.; L.). Die Lösungen fluorescieren violett (L.; K.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: M., N.; L.; K. — $C_{13}H_{11}N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 348° (Zers.) (M., N.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. — $C_{13}H_{11}N_2 + HNO_3$. Bräunliche Krystalle. Schmilzt, je nach der Art des Erhitzens, zwischen 215° und 230° unter Zersetzung (M., N.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

1-Phenyl-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{18}H_{15}N_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol durch Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure (MUTTELET, *A. ch.* [7] **14**, 424). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. — $C_{18}H_{15}N_3 + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $2C_{18}H_{15}N_3 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallkörner.

1-p-Tolyl-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{17}N_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol durch Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure (MUTTELET, *A. ch.* [7] **14**, 426). — Nadeln mit $\frac{1}{2}C_8H_8O$ (aus Alkohol). Erweicht bei 100—105°, erstarrt bei 130° und schmilzt dann bei 187—188°. — $C_{20}H_{17}N_3 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $2C_{20}H_{17}N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle.

2-[4-Acetamino-phenyl]-benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2-[4-Amino-phenyl]-benzimidazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 34, 2961). — Nadeln (aus Alkohol). F: 299°.

2-[4-Benzamino-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3 =$

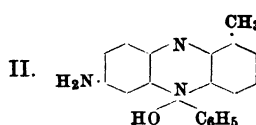
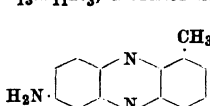
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-[4-Amino-phenyl]-benzimidazol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 34, 2962). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Aceton). F: 333°. Unlöslich in Äther.

4.4'-Di-[benzimidazol-(2)]-thiocarbanilid $C_{27}H_{20}N_6S =$

$(C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2 CS$. B. Aus 2-[4-Amino-phenyl]-benzimidazol durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 34, 2963). Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 236—237° (Zers.).

5. 6-Amino-1-methyl-phenazin $C_{13}H_{11}N_3$, Formel I.

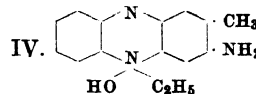
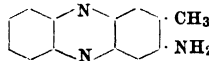
6-Amino-1-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-1-methyl-phenazinium-hydroxyd, 8-Methyl-aposafranin, Isohomoposafranin $C_{19}H_{11}ON_3$, Formel II¹⁾. B. Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit salzsaurem o-Toluidin in Alkohol unter Druck auf 130—140° (BARBER, SISLEY, Bl. [4] 1, 473; A. ch. [8] 13, 140). — Chlorid. Bronzefarbenes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in Alkohol ist dichroitisch. — $2C_{19}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$.



Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit salzsaurem o-Toluidin in Alkohol unter Druck auf 130—140° (BARBER, SISLEY, Bl. [4] 1, 473; A. ch. [8] 13, 140). — Chlorid. Bronzefarbenes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in Alkohol ist dichroitisch. — $2C_{19}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$.

6. 3-Amino-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{11}N_3$, Formel III.

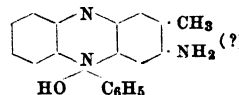
3-Amino-2-methyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-2-methyl-phenazinium-hydroxyd, 8-Methyl-aposafranin $C_{19}H_{11}ON_3$, Formel IV¹⁾. — Chlorid $C_{19}H_{16}N_3 \cdot Cl$. B. Aus 10-Äthyl-3,6-diamino-2-methyl-phenaziniumchlorid durch Kochen mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Schwefelsäure in alkoh. Lösung, nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure und Aus-



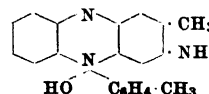
salzen mit Kochsalz (JAUBERT, B. 31, 1187). Grünschilderndes Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe; löslich in konz. Salzsäure mit blavioletter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Liefert beim Kochen mit 75%iger Schwefelsäure 10-Äthyl-2-methyl-phenazon-(3) (Bd. XXIII, S. 415).

3-Amino-2-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10) (P), 10-Phenyl-3-amino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd (P), 2-Methyl-aposafranin (P) $C_{19}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾.

B. Das Sulfat entsteht neben dem Sulfat des 3-Amino-2,7-dimethyl-phenazin-hydroxyphenylats-(10) und anderen Verbindungen, wenn man technisches Safranin (GEIGY) (S. 403) mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung diazotiert, das Diazoniumsalzgemisch mit Alkohol zersetzt, den Alkohol abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur aufbewahrt; man trennt die beiden Sulfate durch Überführen in die entsprechenden Chloride, von denen das Chlorid des 2-Methyl-aposafranins in verd. Salzsäure schwerer löslich ist (KEHRMANN, WETTER, B. 31, 967). Das Chlorid entsteht neben einer isomeren Verbindung aus dem Eisenchlorid-Doppelsalz des 2-Methyl-phenazin-hydroxyphenylats-(10) (vgl. Bd. XXIII, S. 238) beim Aufbewahren mit alkoholisch-wässrigem Ammoniak (K., W., B. 31, 974). — Chlorid $C_{19}H_{16}N_3 \cdot Cl$. Bräunliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit roter Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert hellrot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die beim Verdünnen über Grün in Rot übergeht. — $2C_{19}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune Blättchen. Fast unlöslich in Wasser.

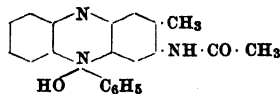


10-p-Tolyl-3-amino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid. B. Aus 10-p-Tolyl-3,6-diamino-2-methyl-phenaziniumchlorid durch Diazotieren in siedender alkoholischer Lösung und nachfolgendes Behandeln mit Salzsäure (JAUBERT, B. 31, 1187). Grünes Pulver (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit roter Farbe.

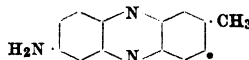


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

3-Acetamino-2-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-acetamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-2-methyl-aposafrafin $C_{21}H_{18}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht aus 10-Phenyl-3-amino-2-methyl-phenaziniumchlorid durch Erwärmen mit Natriumacetat auf dem Wasserbad und Ausfällen mit Kochsalz (KEHRMANN, WETTER, *B.* 31, 969). — Chlorid. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Wasser mit rotgelber, in konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe. — Nitrat $C_{21}H_{18}ON_3 \cdot NO_3 + H_2O$. Braunrote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{18}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Rote Krystallkörner. Unlöslich in Wasser.



7. 6-Amino-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

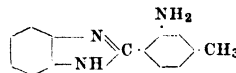


6-Dimethylamino-2-methyl-phenazin $C_{15}H_{15}N_3 = N_2C_2H_5(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure in Alkohol und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (BERNTSEN, SCHWEITZER, *B.* 19, 2605; *A.* 236, 339). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus absol. Alkohol), die in durchscheinendem Licht eine rote, im auffallenden Licht eine braune Färbung besitzen. Schmilzt bei 170—171° und sublimiert bei weiterem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit rotbrauner Farbe und gelbroter Fluoreszenz, in Chloroform mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, schwerer löslich in Äther mit gelbroter Farbe. Die sehr verdünnte ätherische Lösung ist gelb und zeigt goldgelbe Fluoreszenz. Löslich in verd. Salzsäure mit violetter, in konz. Salzsäure mit dunkelgrüner Farbe, die beim Verdünnen über Blau in Violett übergeht. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen über Grün und Blau in Violett übergeht.

3. Amine $C_{14}H_{13}N_3$.

1. 2-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol

$C_{14}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzamid mit salzsaurem o-Phenylendiamin auf 200° (NIEMENTOWSKI, *B.* 30, 3068). — Blätter (aus Alkohol), Nadeln (aus Toluol). *F.*: 203°. Leicht löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge und in Ammoniak. — $C_{14}H_{13}N_3 + HCl$. Krystallpulver. *F.*: ca. 272°.



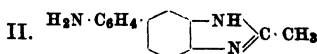
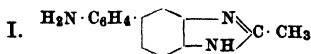
2-[2-Acetamino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol $C_{16}H_{15}ON_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} = C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* 32, 1470). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 255° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2-[2-Benzamino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{17}ON_3 =$

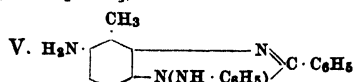
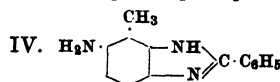
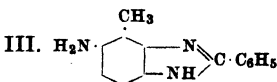
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} = C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (NIEMENTOWSKI, *B.* 32, 1473). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 268°. Leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln.

2. 2-Methyl-5 (bezw. 6)-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3,4'-Dinitro-4-acetamino-diphenyl durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (FICHTER, SULZBERGER, *B.* 37, 883). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 94°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther.



3. 5 (bezw. 6)-Amino-4 (bezw. 7)-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{14}H_{13}N_3$, Formel III bezw. IV.

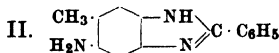
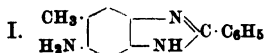
1-Anilino-5-amino-4-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{15}N_4$, Formel V. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16. — *B.* Aus nicht



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

näher beschriebenen 3-Benzolazo-2,6-diamino-toluol durch Erhitzen mit Benzaldehyd in Methanol (PERUCCHETTI, *Ch. Z.* **26**, 28). — F: 200° (Zers.). Schwer löslich in Toluol, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: P.

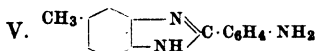
4. **6 (bezw. 5)-Amino-5 (bezw. 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II.



6 (bezw. 5)-Benzamino-5 (bezw. 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{21}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot \text{benzimidazol}$. B. Aus 5-Nitro-2,4-bis-benzamino-toluol durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* **14**, 2656). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 218°. — $C_{21}H_{17}ON_3 + HCl$.

5. **7 (bezw. 4)-Amino-5 (bezw. 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol** III. IV. $C_{14}H_{13}N_3$, Formel III bezw. IV. B. Aus 3,5-Dinitro-4-benzamino-toluol durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, KELBE, *B.* **8**, 877). — Graue Nadeln mit 1 H_2O . F: 182–183°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in heißem Wasser. — $C_{14}H_{13}N_3 + HCl$. Blättchen. Löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{14}H_{13}N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser.

6. **5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel V bezw. VI. B. Durch Erhitzen von 2-Amino-benzamid mit salzsaurem 3,4-Diamino-toluol

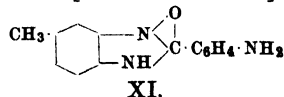
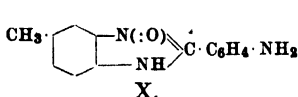
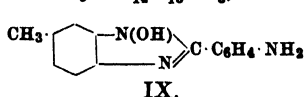


auf 180° (NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3068). Aus 3-Nitro-4-[2-nitro-benzamino]-toluol durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (N., *B.* **32**, 1467). Aus 2-Amino-benzoesäure-[2-amino-4-methyl-anilid] durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (N., *B.* **32**, 1468). Aus der Verbindung $C_{15}H_{11}N_3$ (Formel VII bezw. VIII; Syst. No. 3814) durch Erhitzen mit VII. VIII. konz. Salzsäure im Rohr (N., *B.* **32**, 1483). — Blätter (aus Alkohol). F: 189° (N., *B.* **30**, 3068). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser (N., *B.* **30**, 3068). — $AgC_{14}H_{12}N_3$ (N., *B.* **32**, 1469). — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl$. Gelbliche Krystalle. F: 250° (Zers.) (N., *B.* **32**, 1483).

5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-acetamino-phenyl]-benzimidazol $C_{16}H_{15}ON_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{benzimidazol} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1470). Aus 2-Amino-benzoesäure-[2-amino-4-methyl-anilid] durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und nachfolgende Destillation des Reaktionsprodukts (N.). — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 193°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser.

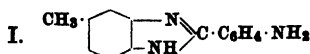
5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-pyruvylamino-phenyl]-benzimidazol $C_{17}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \text{benzimidazol} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol durch Erhitzen mit Brenztraubensäure in Alkohol (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1471). — Gelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus Eisessig). F: 254 (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in siedendem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak; löslich in heißen Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol und Brenztraubensäure-phenylhydrazon.

1-Oxy-6-methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol bezw. 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol-3-oxyd bezw. 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol-2,3-oxyd $C_{14}H_{13}ON_3$, Formel IX bezw. X bezw. XI. B. Aus 3-Nitro-4-[2-nitro-benzamino]-



toluol durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1469). — Krystalle (aus Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther, Benzol und Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilauge.

7. **5 (bezw. 6)-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I bzw. II. *B.* Aus 3-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-toluol beim Behandeln mit Zinn und Salz-



säure (HÜBNER, A. 210, 336; LELLMANN, HAILER, B. 26, 2762). — Blättchen (aus ammoniakhaltigem Wasser). F: 238° (L., HAI.). Ziemlich schwer löslich in Chloroform, Benzol und Wasser (Hü.). — $2C_{14}H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Hü.). — $2C_{14}H_{13}N_3 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser) (L., HAI.). — $C_{14}H_{13}N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (Hü.).

8. **5 (bezw. 6)-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I bzw. II, s. o. bei No. 7. *B.* Aus 3-Nitro-4-[4-nitro-benzamino]-toluol durch Behandeln mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (LELLMANN, HAILER, B. 26, 2760). — Gelbliche Nadeln (aus ammoniakhaltigem Wasser). F: 113–114°. — $C_{14}H_{13}N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle.

9. ***x*-Amino-[5 (bezw. 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol]** $C_{14}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_5 \langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

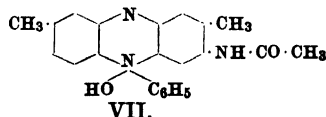
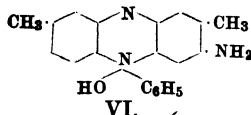
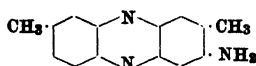
***x*-Amino-[1.3.5-trimethyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd]** $C_{14}H_{15}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)(OH) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle C \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_5 \langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)(OH) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. XXIII, S. 243) beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, A. 210, 372). — $2C_{14}H_{15}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

10. **6-Amino-1.7-dimethyl-phenazin** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel III.

10-o-Tolyl-6-amino-1.7-di-III.
methyl-phenaziniumhydroxyd (?)
 $C_{21}H_{21}ON_3$, Formel IV¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht aus salzsaurem o-Toluidin durch Erhitzen mit 5-o-Toluolazo-2-amino-toluol in Alkohol unter Druck auf 130–140° (BARBIER, SISLEY, Bl. [4] 1, 473; A. ch. [8] 13, 140). — Chlorid. Braunrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{20}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$.

11. **3-Amino-2.7-dimethyl-phenazin** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel V.

3-Amino-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd, 2.7-Dimethyl-aposafranin $C_{20}H_{19}ON_3$, Formel VI¹⁾. *B.* s. bei 3-Amino-2-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), S. 341. Das Chlorid entsteht aus dem Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.7-Dimethyl-phenazin-hydroxyphenylats-(10) bei der Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak (KEHRMANN, WETTER, B. 31, 976). — Chlorid. Dunkelbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert rot. — $2C_{20}H_{18}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelrotes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.



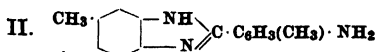
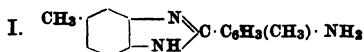
3-Acetamido-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-acetamido-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-2.7-dimethyl-aposafranin $C_{23}H_{21}O_2N_3$, Formel VII¹⁾. — Chlorid. *B.* Das Chlorid entsteht durch Erwärmen von 10-Phenyl-3-amino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat und Aussalzen mit Kochsalz (KEHRMANN, WETTER, B. 31, 977). Rotbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichroter Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert rötlich.

4. **Amine** $C_{15}H_{15}N_3$.

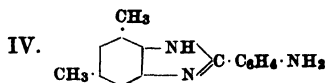
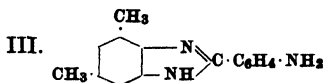
1. **5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol** $C_{15}H_{15}N_3$, Formel I bzw. II (S. 345). *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

2-Amino-4-methyl-benzamid auf 200° (NIEMENTOWSKI, *B.* 30, 3069). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 188°. — $C_{15}H_{15}N_3 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol).



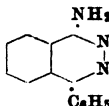
2. 4,6 (bezw. 5,7) - Dimethyl - 2 - [4 - amino - phenyl] - benzimidazol $C_{15}H_{15}N_3$, Formel III bezw. IV. B. Aus 5-Nitro-4-[4-nitro-benzamino]-m-xylol durch Behandeln mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (LELLMANN, HALLER, *B.* 26, 2763). — Nadeln (aus ammoniakhaltigem Wasser). F: 183°. — $C_{15}H_{15}N_3 + H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln.



9. Monoamine $C_nH_{2n-17}N_3$.

1. 4-Amino-1-phenyl-phthalazin $C_{14}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

4-Anilino-1-phenyl-phthalazin $C_{20}H_{15}N_3 = N_2C_6H_4(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-phenyl-phthalazin mit Anilin (LIECK, *B.* 38, 3923). — Nadeln. F: 231°.

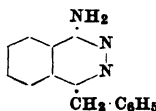


2. Amine $C_{15}H_{13}N_3$.

1. 5 (bezw. 3) - Phenyl - 3 (bezw. 5) - [4 - amino - phenyl] - pyrazol $C_{15}H_{13}N_3 =$
 $\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ bezw. $\text{HC} \text{=C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. B. Bei der Reduktion von
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}$ bezw. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH}$
 5 (bezw. 3) - Phenyl - 3 (bezw. 5) - [4 - nitro - phenyl] - pyrazol (WIELAND, *B.* 37, 1152). — F: 179°. — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 235°.

2. 4 - Amino - 1 - benzyl - phthalazin $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

4-Anilino-1-benzyl-phthalazin $C_{21}H_{17}N_3 = N_2C_6H_4(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot NH \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-benzyl-phthalazin mit Anilin (LIECK, *B.* 38, 3919). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180°.



3. 2 - [2 - Amino - styryl] - benzimidazol $C_{15}H_{13}N_3 =$

$\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{=C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. B. Beim Kochen von 2-[2-Nitro-styryl]-benzimidazol mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *Z. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 450; *C.* 1904 I, 103). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in verd. Salzsäure ist orange, die Lösung in konz. Salzsäure hellgelb. — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln der Diazoverbindung mit Naphtholsulfonsäuren Azofarbstoffe, die Baumwolle direkt färben. — Färbt Wolle und Seide orangegelb, tannierte Baumwolle gelb.

2-[2-Acetamino-styryl]-benzimidazol $C_{17}H_{15}ON_3 =$

$\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{=C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Kochen von 2-[2-Amino-styryl]-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *Z. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 451; *C.* 1904 I, 103). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 285°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

4. 2 - [3 - Amino - styryl] - benzimidazol $C_{15}H_{13}N_3 =$

$\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{=C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. B. Analog 2-[2-Amino-styryl]-benzimidazol (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *Z. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 451; *C.* 1904 I, 103). — Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F (wasserhaltig): 116°; F (wasserfrei): 153°. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit Naphtholsulfonsäuren Baumwolle direkt färbende Azofarbstoffe. — $C_{15}H_{13}N_3 + 2HCl$. Farblose Nadeln. Farblos löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{15}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Fast farblose Nadeln.

5. 2-[4-Amino-styryl]-benzimidazol $C_{15}H_{13}N_3 =$

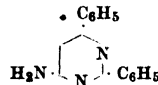
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Analog 2-[2-Amino-styryl]-benzimidazol (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *Z. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 452; *C.* **1904** I, 103). — Enthält 1 Mol Krystallwasser. F: 225°. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit Naphtholsulfonsäuren Baumwolle direkt färbende Azofarbstoffe. Färbt Wolle und Seide gelb. — $C_{15}H_{13}N_3 + 2HCl$. Orangerote Nadeln (aus konz. Salzsäure). — $C_{15}H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser).

2-[4-Acetamino-styryl]-benzimidazol $C_{17}H_{15}ON_3 =$

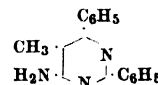
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Analog 2-[2-Acetamino-styryl]-benzimidazol (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *Z. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 453; *C.* **1904** I, 103). — Nadeln. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur.

10. Monoamine $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. 6-Amino-2,4-diphenyl-pyrimidin $C_{16}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,4-Diphenyl-pyrimidon-(6)-imid, Bd. XXIV, S. 224.

2. Amine $C_{17}H_{15}N_3$.

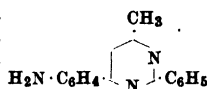
1. 6-Amino-5-methyl-2,4-diphenyl-pyrimidin $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Methyl-2,4-diphenyl-pyrimidon-(6)-imid, Bd. XXIV, S. 227.



2. 4-Methyl-2-phenyl-6-[3-amino-phenyl]-pyrimidin

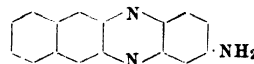
$C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4-Methyl-

2-phenyl-6-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin mit Eisen und Salzsäure (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1375). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Salzsäure.

11. Monoamine $C_nH_{2n-21}N_3$.1. Amine $C_{16}H_{11}N_3$.

1. 6-Amino-2,3-benzo-phenazin (Amino-lin.-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

6-Anilino-2,3-benzo-phenazin $C_{22}H_{15}N_3 = N_2C_{16}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 2,3-Benzo-phenazin mit Anilin in Eisessig und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (HINSBERG, *A.* **319**, 263). — Blauschwarz, krystallinisch. F: ca. 155°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform mit blauer Farbe. Die Lösungen in Eisessig und in konz. Schwefelsäure sind gelbbraun. — Hydrochlorid. Braune Krystalle. Schwer löslich in Wasser.



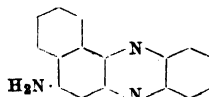
2. 3-Amino-1,2-benzo-phenazin (6-Amino-naphtho-

phenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von

2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-imid-(4) mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (KEHRMANN, *B.* **23**, 2452, 2453). Beim Erhitzen von salz-

saurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit o-Phenylendiamin in absol.

Alkohol unter Druck auf 160° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 845, 2787). Bei der Destillation von 2,4-Diamino-1-anilino-naphthalin mit Bleioxyd (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3937). Beim Erwärmen von 3-Acetamino-1,2-benzo-phenazin mit konz. Salzsäure (WITT, DEDICHEN, *B.* **29**, 2951) oder Schwefelsäure (K., *B.* **27**, 3342; *A.* **290**, 294; TICHWINSKI, *Ж.* **27**, 578). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 294° (K., *B.* **27**, 3343; *A.* **290**, 295; W., D.). Schwer löslich in Benzol, Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge (F., H., *B.* **23**, 845). Die äther. Lösung fluoresciert grün (W., D.; K., *A.* **290**, 295). Zeigt in schwefelsaurer Lösung dieselben Farberscheinungen wie das typische Eurhodin (S. 370) (W., D.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf ca. 180° 3-Oxy-1,2-benzo-phenazin (Bd. XXIII, S. 452) (F., H., *B.* **23**, 846, 2788). Durch Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid und Methanol unter Druck erhält man 10-Methyl-3-anilino-1,2-benzo-phenaziniumjodid (BASF,

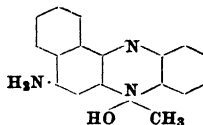


D. R. P. 71666; *Frdl.* **3**, 355). — Salze: F., H., *B.* **23**, 845. — $C_{16}H_{11}N_3 + HCl$ (bei 100°). Granatrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Löslich in warmem Wasser mit orange-roter Farbe. Wird durch Kochen mit Wasser hydrolysiert. — $C_{16}H_{11}N_3 + HCl + AuCl_3$ (bei 100°). Gelbrote Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{16}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Rote Nadeln. Schwer löslich.

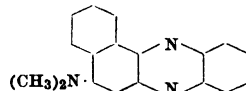
A. Funktionelle Derivate des 3-Amino-1.2-benzo-phenazins.

a) Kuppelungsprodukte aus 3-Amino-1.2-benzo-phenazin und Oxy-Verbindungen.

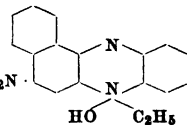
3-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{17}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von 10-Methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak und Neutralisieren mit Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **30**, 394). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170° Anhydro-[10-methyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] (*Bd.* XXIII, S. 452). — Anhydrobase $C_{17}H_{13}N_3$ (im Vakuum getrocknet). *B.* Beim Zusatz von verd. Kalilauge zu der verdünnten alkoholischen Lösung des Chlorids (F., H.). Bronzeglänzende Prismen. Zersetzt sich gegen 138°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen gelbrot. — Salze $C_{17}H_{14}N_3 \cdot Ac$. — Chlorid $C_{17}H_{14}N_3 \cdot Cl + H_2O$. Dunkelrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäbr. Lösung ist orangerot, die alkoh. Lösung fluoresciert gelb. — Jodid $C_{17}H_{14}N_3 \cdot I$. Braune Nadeln (aus 80%igem Alkohol). — Nitrat $C_{17}H_{14}N_3 \cdot NO_3$ (im Vakuum getrocknet). Dunkelrote Nadeln. Schwer löslich. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{14}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Goldglänzende Krystalle.



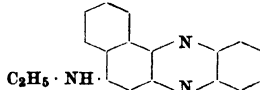
3-Dimethylamino-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-N,N-dimethyl-naphthylamin-(1) mit o-Phenylendiamin in absol. Alkohol im Rohr auf 140° (EICKER, *B.* **23**, 3808). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. Sublimierbar. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Benzol und kaltem Alkohol; die Lösungen sind gelbrot und fluorescieren gelbgrün. Löslich in Eisessig und verd. Mineralsäuren mit kirschroter, in konz. Mineralsäuren mit grüner Farbe. — Hydrochlorid. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $C_{18}H_{15}N_3 + HCl + AuCl_3$. Braunrote Nadeln. — $2C_{18}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Braunrote Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.



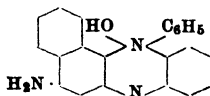
3-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 10-Äthyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid unter Luftzutritt und Erwärmen; man isoliert die Verbindung als Nitrat (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **30**, 549; *C.* **1896** II, 920). — Nitrat. Orangefarbene Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°).



3-Äthylamino-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(1) mit o-Phenylendiamin in absol. Alkohol unter Druck auf 140° (EICKER, *B.* **23**, 3804). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Sublimiert in gelben Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform; die Lösungen sind gelbrot und fluorescieren gelbgrün. Löslich in konz. Mineralsäuren mit grüner Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175—180° 3-Oxy-1.2-benzo-phenazin. — Hydrochlorid. Granatrote Nadeln. — $C_{18}H_{17}N_3 + HNO_3$. Braunrote, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). — $C_{18}H_{17}N_3 + HCl + AuCl_3$. Rotes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{18}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.



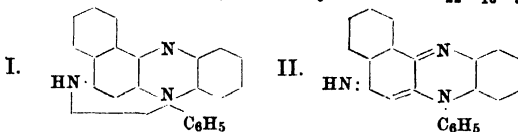
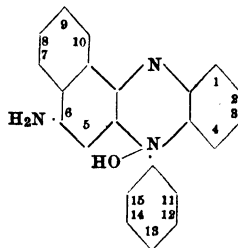
3-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 3 (vgl. KEHRMANN, HELBIG, *B.* **30**, 2630) (Pseudorosindulin; vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2752) $C_{23}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Sulfat entsteht bei vorsichtigem Verseifen von 9-Phenyl-



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumsulfat mit konz. Schwefelsäure (KEHRMANN, A. 290, 276). — Bei längerem Kochen des Sulfats mit verd. Schwefelsäure bildet sich 9-Phenyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumsulfat (K., A. 290, 280). Das Chlorid gibt beim Diazotieren und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Alkohol 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz (K., B. 29, 2318). — Salze $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Ac$: K., A. 290, 276. Die Salze lösen sich in Schwefelsäure-monohydrat mit carminroter Farbe, die beim Verdünnen zunächst in Grün, dann in Blau übergeht. — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Schwarzblaue Nadeln (aus Wasser). F: ca. 270° (Zers.). Die wäbr. Lösung ist violettstichig blau. — Sulfat. Dunkelblaue Nadeln (aus Wasser). — Nitrat $C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3$ (bei 110°). Dunkelblaue, bronzeglänzende Nadeln. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelgrünblau, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

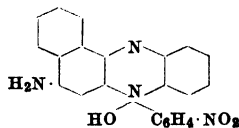
3-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Rosindulin $C_{22}H_{16}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. Die eingetragene Bezifferung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Rosindulin“ abgeleiteten Namen (vgl. KEHRMANN, FEDER, B. 30, 2637; KEHR., RADEMACHER, FE., B. 31, 3078). — B. Die Salze bzw. die Anhydrobase entstehen: Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit N-Phenyl-o-phenyldiamin in Eisessig und Alkohol unter Druck im Wasserbad (KEHR., MESSINGER, B. 24, 587). Bei 6—8-stündigem Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin und 4 Tln. Alkohol unter Druck auf 160—170° (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 236; KALLE & Co., D.R.P. 71296; *Frdl.* 3, 344). Neben Anhydro-[10-phenyl-3.6-diamino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Naphthylrot) beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) in Phenol auf 120—130° (FI., HEPP, A. 286, 227). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf ein 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz unter Luftzutritt (KEHR., B. 29, 2317; 31, 981; KEHR., SCHAPOSCHNIKOW, B. 29, 2968; 30, 1572, 2627; FI., HEPP, B. 29, 2760). Beim Erwärmen von 10-Phenyl-3-methoxy-1.2-benzo-phenaziniumbromid mit alkoh. Ammoniak (KEHR., A. 322, 75). Aus Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)] beim Erwärmen mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak unter Durchsaugen von Luft (KEHR., LOCHER, B. 31, 2430). Beim Kochen von 10-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit verd. Salzsäure (KEHR., A. 290, 268). — Das Chlorid liefert beim Diazotieren und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Alkohol 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz (KEHR., B. 29, 2317; vgl. a. KEHR., MES., B. 24, 2168; KEHR., SCHA., B. 29, 2968; KEHR., B. 31, 982). Sulfurierung von Rosindulin: KA. & Co. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160—180° bildet sich Rosindon (Bd. XXIII, S. 453) (FI., HEPP, A. 256, 238; 286, 228). Das Chlorid bleibt beim Kochen mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in absol. Alkohol unverändert (MÖHLAU, SCHA., B. 33, 799, 801). — Anhydrobase $C_{22}H_{16}N_3$ (im Vakuum getrocknet), Formel I bzw. II. B. Entsteht aus den Salzen durch Zusatz von Alkalilauge zur wäbrigen oder alkoholischen Lösung (FI., HEPP, A. 256, 237; 286, 228; KA. & Co.) oder durch Kochen mit Ammoniumcarbonat-Lösung (KEHR., A. 290, 270). Rotbraune, bronzeglänzende Blättchen (aus Äther oder Benzol). F: 198—199° (KA. & Co.; FI., HEPP, A. 256, 237; B. 29, 2760). Ist Nichtelektrolyt (HANTZSCH, OSSWALD, B. 33, 290). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol (FI., HEPP, A. 256, 237). Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbrot (FI., HEPP, A. 256, 238; KA. & Co.). Die Lösungen absorbieren rasch Kohlendioxyd (FI., HEPP, A. 256, 237; KA. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserezusatz rot (FI., HEPP, A. 256, 238; KA. & Co.). Wird in etwas heller roten Krystallen mit $1H_2O$ erhalten, wenn man die kalte verdünnte Lösung des Chlorids mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Äther fällt und den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum trocknet; dieses Hydrat wird bei 100—110° wasserfrei; schmilzt, rasch erhitzt, bei 185—187° und ist schwer löslich in Äther und Benzol (KEHR., A. 290, 268). — Salze $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Ac$. Die Lösungen der Salze in verd. Alkohol fluorescieren feuerrot (FI., HEPP, A. 256, 238; KA. & Co.). Die Salze sind in Wasser leichter löslich als die des N-Phenyl-rosindulins und färben tannierte Baumwolle gelbstichig rot (KA. & Co.). Sie besitzen bitteren Geschmack (KEHR., MES., B. 24, 588). — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + aq$. Rote, grünglänzende Nadeln. Über den Krystallwassergehalt vgl. FI., HEPP, A. 256, 236; KEHR., MES., B. 24, 588; MÖH., SCHA., B. 33, 801. Elektrische Leitfähigkeit in wäbr. Lösung: HANTZSCH, OSS., B. 33, 311. — Carbonat $(C_{22}H_{16}N_3)_2CO_3 + 4H_2O$. B. Beim Zusatz von Ammoniumcarbonat zu einer kalten wäbr. Lösung des Chlorids



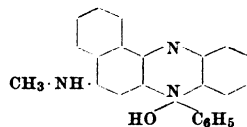
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

(KEHR., A. 290, 270). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine auf 40° erwärmte, wäßrige Suspension der Hydratform der Anhydrobase (KEHR., A. 290, 270). Dunkelrote Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 40—50°. Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und die Anhydrobase.

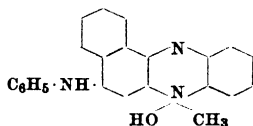
10-[4-Nitro-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd, 13-Nitro-rosindulin $C_{22}H_{15}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{22}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl$. *B.* Neben 13-Nitro-rosindon bei längerer Einw. von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) auf 4'-Nitro-2-amino-diphenylamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, B. 31, 3082). Gelbstichigrote Krystalle (aus Salzsäure). Schwerer löslich in Wasser als Rosindulinchlorid. Unlöslich in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen rot.



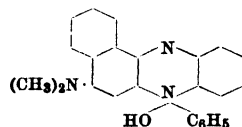
3-Methylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-methylamino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd, N-Methyl-rosindulin $C_{23}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid in verd. Alkohol (isoliert als Anhydrobase) (O. FISCHER, HEPP, B. 30, 1829). Beim Kochen von Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)] mit Methylamin in Alkohol und Verdunstenlassen der Flüssigkeit (isoliert als Chlorid) (KEHRMANN, LOCHER, B. 31, 2430). — Anhydrobase $C_{23}H_{17}N_3$. *B.* Entsteht aus den Salzen bei Einw. von Ammoniak oder Natronlauge (K., L.). Goldglänzende Blättchen oder grünglänzende Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 180—181° (F., H.). Schwer löslich in Ligroin, löslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Äther mit gelbroter Farbe (F., H.). — Salze $C_{23}H_{18}N_3 \cdot Ac$. Die alkoh. Lösung der Salze fluoresciert feurigrot (F., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz rot (K., L.). — Nitrat $C_{23}H_{18}N_3 \cdot NO_3$ (bei 115°). Goldglänzende, rote Blättchen. Zersetzt sich gegen 257° (K., L.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und verd. Salpetersäure (K., L.). — Chloraurat $C_{23}H_{18}N_3 \cdot Cl + AuCl_3$ (bei 120°). Granatrote Nadeln. Unlöslich in Wasser (K., L.).



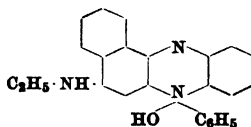
3-Anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-3-anilino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd $C_{23}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Jodid entsteht durch Verschmelzen von 3-Amino-1.2-benzo-phenazin oder von 3-Oxy-1.2-benzo-phenazin mit Anilin und salzsaurem Anilin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid und Methanol unter Druck; die Anhydrobase $C_{23}H_{17}N_3$ erhält man durch Zerlegen des Jodids mit Natronlauge (BASF, D.R.P. 71666; *Frdl.* 3, 355). — Überführung in Sulfonsäuren: BASF, D.R.P. 75929, 78043; *Frdl.* 4, 382, 383. — Chlorid. Leicht löslich in Wasser, färbt Baumwolle und Seide bläulichrot (BASF, D.R.P. 71666).



3-Dimethylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-dimethylamino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd, N N-Dimethyl-rosindulin $C_{24}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Beim Behandeln von 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumnitrat mit Dimethylamin in Alkohol und Verdunstenlassen an der Luft (Isolierung als Nitrat) (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, B. 30, 2628; SCH., ZK. 29, 560). — Das Nitrat liefert beim Kochen mit Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung Dimethylamin und Rosindon. — Nitrat $C_{24}H_{20}N_3 \cdot NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Grünglänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelbstichig fuchsinroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird auf Wasserzusatz rot. — Dichromat $(C_{24}H_{20}N_3)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Dunkelrot, kristallinisch. Fast unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{20}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Rotviolett, kristallinisch. Fast unlöslich in Wasser.



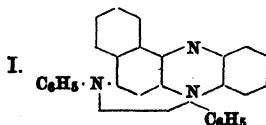
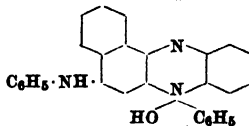
3-Äthylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-äthylamino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd, N-Äthyl-rosindulin $C_{24}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 4-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin und 4 Tln. Alkohol unter Druck auf 160—170° (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 237). Die Anhydrobase erhält man beim Behandeln von 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Äthylamin in verd. Alkohol (F., H., B. 30, 1830). —



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

Anhydrobase $C_{24}H_{19}N_3$. Grünglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184° (F., H., A. 256, 238; B. 30, 1830). Die alkoh. Lösung der Base fluoresciert gelbrot, die der Salze feurigrot (F., H., A. 256, 238). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserezusatz rot (F., H., A. 256, 238).

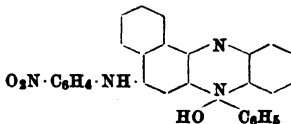
3-Anilino-1.2-benzo-phenasin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-rosindulin $C_{28}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Die Salze bzw. die Anhydrobase entstehen: Bei längerem Erhitzen von 1-Nitro-naphthalin mit Anilin und salzsauerm Anilin auf 180° bis 190° (BASF, D. R. P. 67339; *Frdl.* 3, 331). Beim Verschmelzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Anilin und salzsauerm Anilin (BASF, D. R. P. 45370; *Frdl.* 2, 203). Beim Erhitzen von salzsauerm Naphthochinon-(1.4)-äthylimid-oxim oder salzsauerm Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim mit Anilin und Eisessig (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 2621; A. 256, 240, 250). Beim Verschmelzen von N.N-Dimethyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) mit Anilin und salzsauerm Anilin (KALLE & Co., D. R. P. 50822; *Frdl.* 2, 210; vgl. a. FI., HEPP, A. 256, 241). Aus 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) beim Erhitzen mit Anilin und salzsauerm Anilin auf 130–160° (BASF, D. R. P. 45370; vgl. a. FI., HEPP, B. 21, 2621; A. 256, 235). Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit 2 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsauerm Anilin auf 170–180° (FI., HEPP, A. 256, 241 Anm. 2). Bei schnellem Erhitzen von 1 Tl. salzsauerm 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin auf 140–150° (FI., HEPP, A. 256, 241, 250, 254; 262, 237; vgl. BASF, D. R. P. 45370; PAUL, C. 1897 I, 1168). Beim Erhitzen von [4-Nitro-benzol]-<1azo4>-naphthylamin-(1) mit Anilin auf 160–165° (PAUL, C. 1897 I, 1168). Neben N-Phenyl-naphthindulin beim Erhitzen von salzsauerm Naphthalin-<1azo4>-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsauerm Anilin auf 150–180° (FI., HEPP, A. 262, 240). Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit N-Phenyl-o-phenyldiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BASF, D. R. P. 79564; *Frdl.* 4, 439). Aus 1.2.4-Tri-anilino-naphthalin beim Kochen mit HgO in Benzol oder Behandeln mit Chromessigsäure (FI., HEPP, B. 22, 355; A. 256, 252). Bei der Oxydation von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-dianil (FI., HEPP, A. 256, 252; 262, 246; 272, 346, 347). Beim Behandeln von 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Anilin in Alkohol (FI., HEPP, B. 30, 1829). Beim Erhitzen von Rosindon mit Anilin und salzsauerm Anilin auf 120–140° (FI., HEPP, A. 256, 242). Beim Behandeln von 10-Phenyl-3-methoxy-1.2-benzo-phenaziniumbromid mit Anilin in Alkohol (KEHRMANN, A. 322, 75). Beim Kochen von Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)] mit Anilin in Alkohol und Verdunstenlassen der Flüssigkeit (KEHR., LOCHER, B. 31, 2431). Aus N-Phenyl-3-amino-rosindulin beim Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol (FI., HEPP, A. 272, 320). — Phenylrosindulin liefert beim Erwärmen mit Chromessigsäure Rosindonsäure (S. 196) (FI., HEPP, A. 262, 244; vgl. FI., B. 36, 3622). Bei längerem Kochen mit Zink oder Zinn in salzsaurer Lösung bilden sich Anilin und Naphthalin (FI., HEPP, B. 21, 2623). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und etwas Phosphor im Rohr auf 150° Anilin und eine Base $C_{28}H_{19}N_3$ (FI., HEPP, B. 21, 2623). Beim Erwärmen mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure auf 50–60° entsteht N-[4-Nitro-phenyl]-rosindulin (FI., HEPP, A. 266, 213). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bildet sich N-[2.4.6-Tri-nitro-phenyl]-rosindulin (FI., HEPP, A. 266, 214). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° N-[3-Sulfo-phenyl]-rosindulin (FI., HEPP, A. 262, 242; BASF, D. R. P. 45370; vgl. dagegen KEHR., HERZBAUM, B. 50 [1917], 874, 880). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure erhält man je nach den Reaktionsbedingungen eine Disulfonsäure (Azocarmine G) oder eine Trisulfonsäure (Azocarmine B) (BASF, D. R. P. 45370, 58601; *Frdl.* 2, 204; 3, 329; KA. & Co., D. R. P. 67198; *Frdl.* 3, 346; vgl. FI., HEPP, A. 256, 242; *Schultz, Tab. No.* 672, 673). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und etwas Eisessig unter Druck auf 200° Anilin und Rosindon (FI., HEPP, A. 256, 242). Beim Erhitzen mit Methylbromid im Rohr auf 100° bildet sich 10-Phenyl-3-methylanilino-1.2-benzo-phenaziniumbromid (FI., HEPP, B. 31, 304). Erhitzen mit o-Toluidin führt zur Bildung von N-o-Tolyl-rosindulin (FI., HEPP, A. 272, 318; KA. & Co., D. R. P. 67115; *Frdl.* 3, 345). — Anhydrobase $C_{28}H_{19}N_3$, Formel I bzw. II. B. Entsteht aus den Salzen durch Behandeln mit Natronlauge (BASF, D. R. P. 45370) oder Ammoniak (FI., HEPP, B. 21, 2621; KA. & Co., D. R. P. 50822). Rotbraune, grünglänzende Tafeln oder dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (KEHR., LO., B. 31, 2431), 236° (FI., HEPP, B. 30, 1829). Ist Niechtelektrolyt (HANTZSCH, OSSWALD, B.



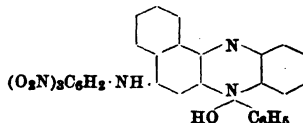
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

33, 290, 311). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol (Fr., HEPP, B. 21, 2621). Die Lösung in Schwefelsäure von höchstens 95,2% H_2SO_4 -Gehalt ist grün, in Schwefelsäure höherer Konzentration braun (VAUBEL, J. pr. [2] 62, 142). — Salze $C_{25}H_{30}N_3 \cdot Ac$. Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen der Salze fluorescieren nicht (BASF, D. R. P. 45370). Die Salze färben gebeizte Baumwolle bordeauxrot (KA. & Co., D. R. P. 50822; vgl. a. Fr., HEPP, B. 21, 2622; SCHRAUBE, ROMIG, B. 26, 582). — Chlorid $C_{25}H_{30}N_3 \cdot Cl + 1,5H_2O$. Rotbraune, goldglänzende Prismen (aus verd. Alkohol) (Fr., HEPP, B. 21, 2622). Ist bei 110° wasserfrei (KEHR., Lo., B. 31, 2431). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Fr., HEPP, B. 21, 2622). — Saures Sulfat $C_{25}H_{30}N_3 \cdot HSO_4 + 1H_2O$. Bronzeglänzende, grüne Prismen (aus verdünntem, schwefelsäurehaltigem Alkohol). Wird leicht hydrolysiert (Fr., HEPP, B. 21, 2622, 2623). — Nitrat $C_{25}H_{30}N_3 \cdot NO_3$. Rote, bronzeglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (Zers.) (Fr., HEPP, B. 21, 2623). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{25}H_{30}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (Fr., HEPP, B. 21, 2622). — Pikrat $C_{25}H_{30}N_3 \cdot O \cdot C_6H_3O_6N_3$. Rote, goldglänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (Fr., HEPP, B. 21, 2623).

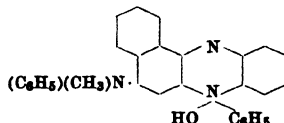
3-[4-Nitro-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-[4-nitro-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[4-Nitro-phenyl]-rosindulin $C_{25}H_{30}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Anhydrobase $C_{25}H_{28}O_5N_4$. B. Beim Erwärmen von N-Phenyl-rosindulin mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure auf 50–60° (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 213). Fast schwarze, grünglänzende Blättchen oder Tafeln (aus Xylol). F: 270°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig unter Druck auf 180–200° Rosindon und 4-Nitro-anilin.



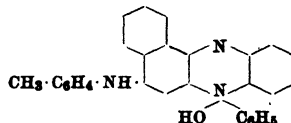
3-[2.4.6-Trinitro-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-pikrylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-rosindulin $C_{25}H_{28}O_5N_7$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Anhydrobase $C_{25}H_{26}O_5N_7$. B. Beim Behandeln von N-Phenyl-rosindulin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 214). Rote Blättchen oder Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig unter Druck auf 180–200° Rosindon.



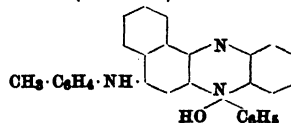
3-Methylanilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-methylanilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Methyl-N-phenyl-rosindulin $C_{26}H_{32}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Bromid $C_{26}H_{32}N_3 \cdot Br$. B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-rosindulin mit Methylbromid im Rohr auf 100° (O. FISCHER, HEPP, B. 31, 304). Grünlich-braune Krystalle (aus Alkohol + Äther). Spaltet sich bei Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge in Rosindon und Methylanilin.



3-o-Toluidino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-o-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-o-Tolyl-rosindulin $C_{26}H_{32}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Rosindon mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin auf 150° bis 170° (BASF, D. R. P. 65894; Frdl. 3, 339). Die Anhydrobase erhält man beim Erhitzen von N-Phenyl-rosindulin mit o-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 318; KALLE & Co., D. R. P. 67115; Frdl. 3, 345). — Überführung in Sulfonsäuren: BASF; K. & Co. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig auf 170° bilden sich Rosindon und o-Toluidin (F., H.). — Färbt gelber als N-Phenyl-rosindulin (BASF). — Anhydrobase $C_{26}H_{30}N_3$. B. Aus dem Chlorid durch Zusatz von Ammoniak zur alkoh. Lösung (BASF). Bronzeglänzende Nadeln. F: 197° (F., H.). Leicht löslich in Benzol (K. & Co.).



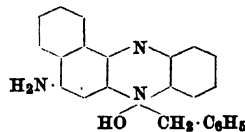
3-p-Toluidino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-p-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-p-Tolyl-rosindulin $C_{26}H_{32}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Rosindon mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 120–140° (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 242) oder auf 150–170° (BASF, D. R. P. 65894; Frdl. 3, 339, 340). Die Anhydrobase bildet sich beim Erhitzen von



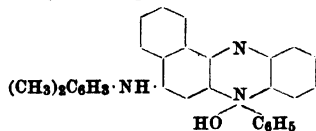
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

N-Phenyl-rosindulin mit p-Toluidin unter Druck auf 160—170° (F., H., A. 272, 318). — Sulfurierung: BASF. Spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in Rosindon und p-Toluidin (F., H., A. 256, 243). — Färbt blauer als N-Phenyl-rosindulin (BASF). — Anhydrobase $C_{29}H_{21}N_3$. Bronzeglänzende Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 212° bis 213° (F., H., A. 256, 243; 272, 318), 213° (BASF).

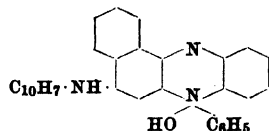
3 - Amino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxybenzylat - (10), 10 - Benzyl - 3 - amino - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd $C_{25}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Sulfat entsteht neben 3-Amino-1.2-benzo-phenazin durch Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) mit salzsaurem N-Benzyl-o-phenylendiamin in Alkohol und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure (TICHWINSKI, *Ж.* 27, 578, 580; KEHRMANN, A. 290, 294, 295). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit verd. Säuren unter Druck Anhydro-[10-benzyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] (Bd. XXIII, S. 455) (T.). — Salze $C_{25}H_{18}N_3 \cdot Ac$: K. — Chlorid $C_{25}H_{18}N_3 \cdot Cl$. Rote, grünglänzende Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Die alkoh. Lösung ist rot und fluoresciert gelbrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. — Carbonat. Rote Nadeln. Löslich in kaltem Wasser.



3-[asymm.-m-Xylidino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-[asymm.-m-xylidino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-rosindulin $C_{30}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Rosindon mit 2.4-Dimethyl-anilin und seinem Hydrochlorid auf 150—170° (BASF, D. R. P. 65894; *Frdl.* 3, 339, 340). — Sulfurierung: BASF. — Färbt gelber als N-Phenyl-rosindulin. — Anhydrobase $C_{30}H_{23}N_3$. *B.* Aus dem Chlorid durch Zusatz von Ammoniak zur alkoh. Lösung (BASF). F: 177—179°.

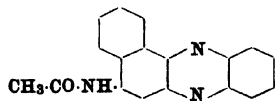


3-α-Naphthylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-α-naphthylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-α-Naphthyl-rosindulin $C_{32}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Anhydrobase $C_{32}H_{21}N_3$. *B.* Neben N-Phenyl-naphthindulin beim Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 4-Benzolazo-[di-naphthyl-(1)-amin] mit 2 Tln. Anilin und 4 Tln. Alkohol auf 160—170° oder von 1 Tl. Naphthochinon-(1.4)-α-naphthylimid-oxim mit 2 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 110—120° und Hinzufügen von Soda-Lösung (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 247, 248; vgl. F., H., A. 262, 241 Anm. 2; KALLE & Co., D. R. P. 71296; *Frdl.* 3, 344). Fast schwarze, metallglänzende Nadeln (aus Toluol). F: 247° (F., H., A. 256, 248; K. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (K. & Co.; F., H., A. 262, 241 Anm. 2). Spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und etwas Eisessig auf 210° in Rosindon und α-Naphthylamin (F., H., A. 256, 248).

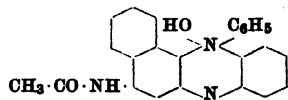


b) Kuppelungsprodukte aus 3-Amino-1.2-benzo-phenazin und Carbonsäuren.

3-Acetamino-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) auf o-Phenylendiamin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (KEHRMANN, B. 27, 3342; WITT, DEDICHEN, B. 29, 2951). Beim Behandeln eines Gemisches von 4-Acetamino-naphthol-(1) und o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung (W., D., B. 29, 2953). Beim Kochen von 3-Amino-1.2-benzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, HEPP, B. 23, 846; K., B. 27, 3343; A. 290, 295). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Schmilzt oberhalb 370° (K., B. 27, 3342). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig (K., B. 27, 3342). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Erwärmen grün unter Bildung von 3-Amino-1.2-benzo-phenazin (K., B. 27, 3342).

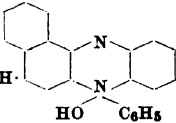


3-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht neben 10-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid bei der Kondensation von salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) in Alkohol; man trennt die beiden Chloride durch Behandeln mit verd. Ammoniumcarbonat-Lösung, wodurch 9-Phenyl-3-acetamino-

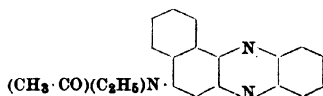


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

1.2-benzo-phenaziniumchlorid nicht gefällt wird (KEHRMANN, A. 290, 262). — Das Sulfit liefert bei vorsichtigem Behandeln mit konz. Schwefelsäure 9-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumsulfat (K., A. 290, 276). Beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung des Chlorids in alkoh. Ammoniak erhält man 9-Phenyl-7-amino-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (K., AEBI, B. 32, 934). — Salze $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Ac$: K., A. 290, 263. — Chlorid $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Dunkelbraunrote, bläulichglänzende Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 260°. Leichter löslich in Alkohol als 10-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid. Die Lösungen sind dunkelrot und fluorescieren nicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — Sulfit. Braunrot, krystallinisch. — Saures Sulfat $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot HSO_4$ (bei 110°). Braunrote Nadeln. — Nitrat. Dunkelrote Prismen. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Hellrot, krystallinisch.

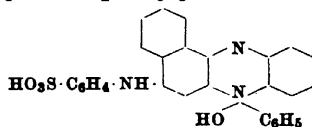
3 - Acetamino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N - Acetyl-rosindulin $C_{24}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. des Chlorids s. im vorhergehenden Artikel. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$  Das Chlorid entsteht auch beim Erwärmen von Rosindulinchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, A. 290, 267). — Das Chlorid liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Rosindulinchlorid (K., A. 290, 268). Wird durch alkoh. Ammoniak nicht verändert (K., SCHAPOSCHNIKOW, B. 30, 1567; K., B. 31, 982). — Anhydrobase $C_{24}H_{17}ON_3$. B. Beim Zusatz von Alkalilauge, Alkalicarbonat- oder Ammoniumcarbonat-Lösung zur wäbr. Lösung des Chlorids (K., A. 290, 263, 266). Dunkelrote, goldglänzende Tafeln (aus Alkohol + Benzol). — Salze $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Ac$: K., A. 290, 264. — Chlorid $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Rote, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich gegen 290°. Die Lösungen sind gelblichrot. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert grünlichgelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — Nitrat. Hellrote Nadeln. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Hellrot, krystallinisch.

3 - [Äthyl - acetyl - amino] - 1.2 - benzo - phenazin $C_{26}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 3-Äthylamino-1.2-benzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid (EICKER, B. 23, 3805). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Sehr schwer löslich.

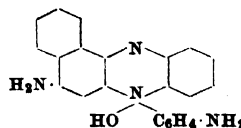


c) Kuppelungsprodukte aus 3-Amino-1.2-benzo-phenazin und Oxy-sulfonsäuren und Oxy-aminen.

3 - [3-Sulfo - anilino] - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-3-[3-sulfo-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[3-Sulfo-phenyl]-rosindulin $C_{28}H_{21}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, A. 262, 242; vgl. dagegen KEHRMANN, HERZBAUM, B. 50 [1917], 874, 880. — Anhydroform $C_{28}H_{19}O_3N_3S$. B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-rosindulin mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BASF, D. R. P. 45370; *Frdl.* 2, 204; F., HEPP, A. 262, 242). Rotes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kalter verdünnter Natronlauge (BASF). Gibt beim Erwärmen mit Chromessigsäure Rosindonsäure (S. 196) (F., HEPP; vgl. a. F., B. 36, 3622). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 200° in Rosindon und Metanilsäure (F., HEPP). Das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz krystallisieren in Blättchen und sind in siedendem Wasser sehr schwer löslich (F., HEPP; vgl. a. BASF).

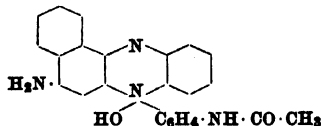


10 - [3-Amino-phenyl] - 3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 13-Amino-rosindulin $C_{22}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid. B. Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit 2.3'-Diamino-diphenylamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (Reinigung über das N-Acetyl-12-acetamino-rosindulin) (KEHRMANN, NÜESCH, B. 34, 3099, 3100). Dunkelrote Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkoh. Lösung fluoresziert schwach ziegelrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz rot.

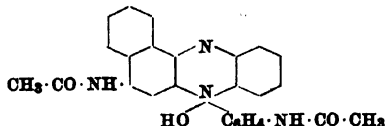


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333

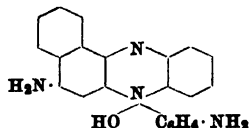
10 - [3 - Acetamino - phenyl] - 3 - amino - 1.2 - benzo-phenaziniumhydroxyd, 12 - Acetamino - rosindulin $C_{24}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerer Einw. von kaltem Essigsäureanhydrid auf 10-[3-Amino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (KEHRMANN, NÜESCH, *B.* 34, 3100). — Das Chlorid liefert beim Diazotieren und Eingießen der Diazoniumsalz-Lösung in kalten Alkohol 10-[3-Acetamino-phenyl]-1.2-benzo-phenaziniumsalz. — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Cl$ (bei 110° bis 120°). Rote, grünlänzende Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert stark gelblichrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz rot. — Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$ (bei 110—120°). Rot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.



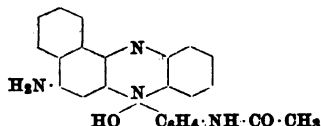
10 - [3 - Acetamino - phenyl] - 3 - acetamino-1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd, N - Acetyl-12 - acetamino - rosindulin $C_{26}H_{22}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Beim Kochen von (rohem) 10-[3-Amino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Isolierung als Chlorid) (KEHRMANN, NÜESCH, *B.* 34, 3099). — Das Chlorid liefert beim Einkochen seiner mit etwas Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung 10-[3-Amino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid. — Chlorid $C_{26}H_{21}O_4N_4 \cdot Cl$ (bei 110—120°). Grünmetallischglänzende, zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißem Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird auf Wasserzusatz orangegelb. — Dichromat $(C_{26}H_{21}O_4N_4)_2Cr_2O_7$ (bei 120°). Ziegelrot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.



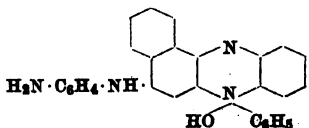
10-[4-Amino-phenyl] - 3 - amino - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd, 13 - Amino - rosindulin $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit salzsaurem 2.4'-Diamino-diphenylamin in Alkohol (KEHRMANN, OTT, *B.* 34, 3094). Das Carbonat erhält man beim Erwärmen von 10-[4-Nitro-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und Zersetzen des gebildeten Zinnchlorid-Doppelsalzes mit Ammoniumcarbonat in wäbr. Lösung (K., RADEMACHER, FEDER, *B.* 31, 3083). — Salze $C_{23}H_{17}N_4 \cdot Ac$: K., R., F. — Chlorid $C_{23}H_{17}N_4 \cdot Cl + 2H_2O$. Metallgrüne Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blutroter Farbe und blaßroter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen rot. — Carbonat. Braunrote Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich.



10-[4-Acetamino-phenyl] - 3 - amino - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd, 13 - Acetamino - rosindulin $C_{24}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerer Einw. von kaltem Essigsäureanhydrid auf 10-[4-Amino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (KEHRMANN, OTT, *B.* 34, 3095). — Das Chlorid liefert beim Diazotieren und Eingießen der Diazoniumsalz-Lösung in kalten Alkohol 10-[4-Acetamino-phenyl]-1.2-benzo-phenaziniumsalz. — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Cl$ (bei 110°). Bronzeglänzende, ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). Löslich in heißem Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert stark ziegelrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. — Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$ (bei 110—120°). Zinnoberrot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

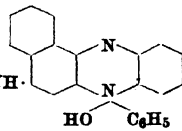


3-[4-Amino-anilino] - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-[4-amino-anilino] - 1.2 - benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[4-Amino-phenyl] - rosindulin $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von N-Phenyl-rosindulin mit p-Phenylendiamin und salzsaurem p-Phenylendiamin in Alkohol unter Druck auf 160° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 23, 840; A. 272, 317). Das Sulfat bildet sich beim Erwärmen von N-[4-Acetamino-phenyl]-rosindulin mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, LOCHER, *B.* 31, 2432). — Beim Erhitzen der Anhydrobase mit konz. Salzsäure und etwas Eisessig unter Druck auf 180° bilden sich p-Phenylendiamin und Rosindon (F., H., *B.* 23, 840; A. 272, 317). — Anhydrobase $C_{23}H_{18}N_4$. *B.* Beim Zusatz von Natronlauge zur alkoh. Lösung des Chlorids (F., H., *B.* 23, 840). Bronzeglänzende



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

Nadeln (aus Alkohol). F: 247°. Löslich in Alkohol mit mattvioletter Farbe. — Salze $C_{23}H_{21}N_4 \cdot Ac$. — Chlorid. Bronzeglänzende Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser mit rotvioletter Farbe (F., H., B. 23, 840). — Sulfat $C_{23}H_{21}N_4 \cdot HSO_4$ (bei 110°). Dunkelbraunes Pulver. Fast unlöslich in Wasser (K., L.). — Chloroplatinat $2C_{23}H_{21}N_4 \cdot Cl + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelviolet, kristallinisch. Unlöslich in Wasser (K., L.).

3-[4-Acetamino-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-[4-acetamino-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[4-Acetamino-phenyl]-rosindulin $C_{30}H_{24}O_2N_4$, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH$  s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Bei der Einw. von N-Acetyl-p-phenyldiamin auf Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)] in siedendem Alkohol und Verdunsten lassen der Flüssigkeit (Isolierung als Chlorid) (KEHRMANN, LOCHER, B. 31, 2431). — Anhydrobase $C_{30}H_{23}ON_4$ (bei 110–120°). B. Beim Erhitzen der mit Ammoniak oder Natriumcarbonat versetzten wäßrigen Lösung des Chlorids (K., L.). Braun, kristallinisch. — Chlorid $C_{30}H_{23}ON_4 \cdot Cl$ (bei 110°). Graubraune, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Färbt Wolle schmutziggroßviolett.

10-[4-Acetamino-phenyl]-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-13-acetamino-rosindulin $C_{26}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht bei kurzem Kochen von 10-[4-Amino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid oder von 10-[4-Acetamino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, OTT, B. 34, 3096). — Chlorid $C_{26}H_{21}O_2N_4 \cdot Cl$ (bei 110°). Goldgrünlänzende, orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). Die alkoh. Lösung ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure violett, nach Wasserzusatz orangefarben. — Dichromat $(C_{26}H_{21}O_2N_4)_2Cr_2O_7$ (bei 110° bis 120°). Ziegelrot, kristallinisch.

B. Substitutionsprodukte des 3-Amino-1.2-benzo-phenazins.

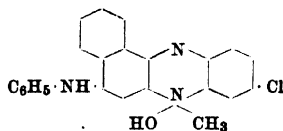
a) Halogenderivate.

6-Chlor-3-amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-6-chlor-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{17}H_{13}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit salzsaurem N^3 -Methyl-4-chlor-phenyldiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, H. MÜLLER, B. 34, 1096; K., D. R. P. 116631; C. 1901 I, 153; *Frdl.* 5, 939). — Bei kurzem Kochen des Chlorids mit Anilin und salzsaurem Anilin bildet sich (nicht näher beschriebenes) 10-Methyl-3-amino-6-anilino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid, das tannierte Baumwolle violettstichig rot färbt (K., M.). — Salze $C_{17}H_{13}ClN_3 \cdot Ac$: K., M. — Chlorid $C_{17}H_{13}ClN_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Rubinrote, goldglänzende Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol mit gelblich-eosinroter Farbe und feuerroter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblaugrün, nach Zusatz von Wasser eosinrot. Färbt Seide und tannierte Baumwolle blautstichig-scharlachrot. — Dichromat $(C_{17}H_{13}ClN_3)_2Cr_2O_7$ (bei 115°). Granatrotes Kristallpulver. — Nitrat $C_{17}H_{13}ClN_3 \cdot NO_3$ (bei 110°). Zinnoberrote Nadeln. Fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{13}ClN_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 115°). Granatrotes Kristallpulver. Unlöslich in Wasser.

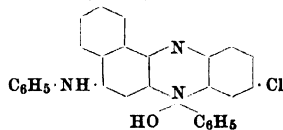
6-Chlor-3-amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Chlor-rosindulin $C_{23}H_{15}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit salzsaurem N^3 -Phenyl-4-chlor-phenyldiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, KRAZLER, B. 34, 1104). — Chlorid $C_{23}H_{15}ClN_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Messingglänzende, granatrote Kristalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe und ziegelroter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwarzgrün und wird auf Wasserzusatz zuerst grün, dann rot. Färbt blautstichiger als Rosindulin. — Dichromat $(C_{23}H_{15}ClN_3)_2Cr_2O_7$ (bei 100–120°) Rot, kristallinisch. Unlöslich in Wasser.

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

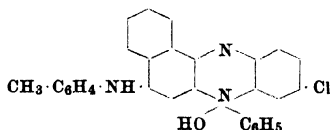
6-Chlor-3-anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-6-chlor-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{18}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit salzsaurem N^2 -Methyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, H. MÜLLER, *B.* **34**, 1097). — Chlorid $C_{23}H_{17}ClN_3$ ·Cl (bei 115–120°). Goldglänzende, dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, nach Wasserzusatz rot. — Dichromat $(C_{23}H_{17}ClN_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelrot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{23}H_{17}ClN_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Rotbraunes Krystallpulver.



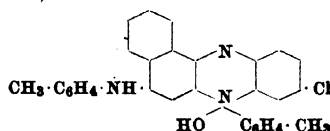
6-Chlor-3-anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, *N*-Phenyl-3-chlor-rosindulin $C_{28}H_{20}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit salzsaurem N^2 -Phenyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, HIBY, *B.* **34**, 1091; K., D. R. P. 116631; *C.* 1901 I, 153; *Frdl.* **5**, 938). Die Anhydrobase bildet sich bei Einw. von Anilin auf 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid in wäbr. Lösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1487, 1496). — Das Chlorid liefert beim Kochen mit Anilin 10-Phenyl-3.6-dianilino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (K., Hl.). — Anhydrobase $C_{28}H_{18}N_3Cl$ (bei 110°). Braunschwarze Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol mit roter Farbe (F., HEPP). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen violett (F., HEPP). — Chlorid $C_{28}H_{19}ClN_3$ ·Cl (bei 110°). Dunkelgrüne Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig mit violettstichig fuchsinroter Farbe (K., Hl.).



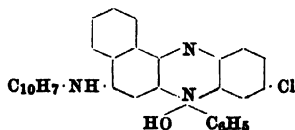
6-Chlor-3-p-toluidino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-3-p-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, *N*-p-Tolyl-3-chlor-rosindulin $C_{29}H_{22}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) mit salzsaurem N^2 -Phenyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, HIBY, *B.* **34**, 1091). Die Anhydrobase erhält man bei der Einw. von p-Toluidin auf 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid in wäbr. Lösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1487, 1497). — Anhydrobase $C_{29}H_{20}N_3Cl$ (bei 110°). Fast schwarze Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 215–216° (F., HEPP). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz zuerst braunrot und dann violettrot (F., HEPP). — Chlorid $C_{29}H_{21}ClN_3$ ·Cl (bei 110°). Bronze-glänzende Nadeln (aus Alkohol). Leichter löslich als das Chlorid der vorhergehenden Verbindung (K., Hl.). — Sulfat. Rot. Schwer löslich (F., HEPP).



10-p-Tolyl-6-chlor-3-p-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, *N*-p-Tolyl-3-chlor-13-methyl-rosindulin $C_{30}H_{24}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) mit salzsaurem N^2 -p-Tolyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, KRAZLER, *B.* **34**, 1104; K.E., D. R. P. 116631; *C.* 1901 I, 153; *Frdl.* **5**, 939). — Anhydrobase $C_{30}H_{22}N_3Cl$ (bei 110°). *B.* Beim Zusatz von Natriumcarbonat zur wäbrig-alkoholischen Lösung des Chlorids (K.E., K.R.). Messingglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Chlorid $C_{30}H_{23}ClN_3$ ·Cl (bei 110°). Grün glänzende Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit violetter Farbe (K.E., K.R.; K.E.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichgrün und wird nach Wasserzusatz fuchsinrot (K.E., K.R.).



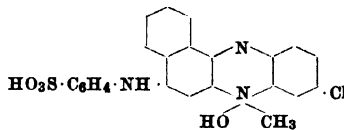
6-Chlor-3-β-naphthylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-3-β-naphthylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, *N*-β-Naphthyl-3-chlor-rosindulin $C_{33}H_{26}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{33}H_{25}ClN_3$ ·Cl (bei 120°). *B.* Beim Kochen von (nicht näher beschriebenen) 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[β-naphthylimid]-(4) mit salzsaurem N^2 -Phenyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, HIBY, *B.* **34**, 1092). Rotbraunes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit violetter Farbe; löslich in Eisessig.



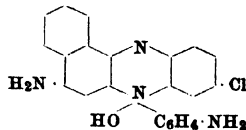
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

6-Chlor-3-[4-sulfo-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-6-chlor-3-[4-sulfo-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd

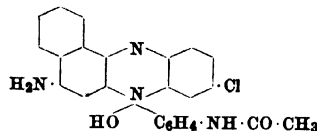
$C_{23}H_{18}O_4N_3ClS$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-sulfo-anil]-(4) mit N^2 -Methyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in wäßr. Lösung (KEHRMANN, D. R. P. 116631; *C.* 1901 I, 153; *Frdl.* 5, 939). Grünglänzendes, dunkelrotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (K.). Leicht löslich in verd. Alkalilauge mit fuchsinroter Farbe (K.). Sulfurierung: K.; vgl. a. K., H. MÜLLER, *B.* 34, 1099.



10-[4-Amino-phenyl]-6-chlor-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Chlor-13-amino-rosindulin $C_{22}H_{17}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit salzsaurem 5-Chlor-2.4'-diamino-diphenylamin in Alkohol (KEHRMANN, KRAZLER, *B.* 34, 1105). — Chlorid $C_{22}H_{16}ClN_4 \cdot Cl$ (bei 110°). Dunkelbraune, bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol mit dunkelroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserezusatz gelblichrot, beim Neutralisieren blaurot. — Dichromat $(C_{22}H_{16}ClN_4)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Dunkelbraunrot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

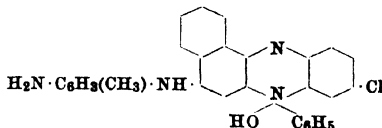


10-[4-Acetamino-phenyl]-6-chlor-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Chlor-13-acetamino-rosindulin $C_{24}H_{19}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerer Einw. von kaltem Essigsäureanhydrid auf 10-[4-Amino-phenyl]-6-chlor-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (KEHRMANN, KRAZLER, *B.* 34, 1106). — Liefert beim Entamidieren und Verseifen der entstandenen Acetylverbindung 10-[4-Amino-phenyl]-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumsalz. — Chlorid. Rote, messingglänzende Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol mit roter Farbe und ziegelroter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, nach Zusatz von Wasser rot. — Dichromat $(C_{24}H_{18}ON_4Cl)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Rot, krystallinisch.



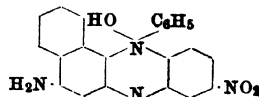
6-Chlor-3-[3-amino-4-methyl-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-3-[3-amino-4-methyl-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-3-chlor-rosindulin

$C_{29}H_{23}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von (nicht näher beschriebenem) 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[3-amino-4-methyl-anil]-(4) mit salzsaurem N^2 -Phenyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, HRBY, *B.* 34, 1092). — Chlorid $C_{29}H_{22}ClN_4 \cdot Cl + HCl$ (bei 120°). Metallgrüne Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. — Dichromat $(C_{29}H_{22}ClN_4)_2Cr_2O_7$.



b) Nitroderivate.

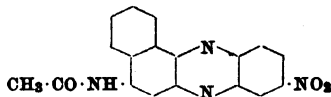
6-Nitro-3-amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Neben 2-Nitro-rosindulin beim Behandeln von schwefelsaurem N^2 -Phenyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) in Alkohol und Verseifen der Acetylverbindungen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad; man isoliert die Verbindung als Chlorid (KEHRMANN, JACOB, *B.* 31, 3089). — Chloride: $C_{23}H_{15}O_3N_4 \cdot Cl$ (bei 100°). Schwarzgrüne, stahlblauglänzende Prismen (aus 20%iger Salzsäure). Die wäßr. Lösung ist blaugrün und scheidet auf Zusatz von Salzsäure das braune Chlorid (s. u.) ab. Dieses erhält man auch beim Erwärmen des grünen Chlorids mit 5—10%iger Salzsäure. — $C_{23}H_{15}O_3N_4 \cdot Cl + H_2O$ (bei 100°). Dunkelbraune Krystalle. Ziemlich leicht löslich in siedendem Methanol mit gelbbrauner Farbe, schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst gelbbraun, dann grün. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methyllkoholische Lösung tritt Grünfärbung auf; beim Verdunsten scheidet sich das grüne Chlorid (s. o.) ab.



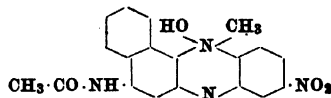
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

6-Nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin

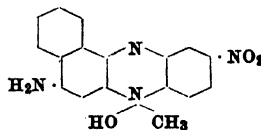
$C_{18}H_{15}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Methyl-6-nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid beim Kochen mit Alkohol oder beim Trocknen bei 110° (KEHRMANN, JACOB, *B.* 31, 3088, 3092, 3093). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich zwischen 295° und 300° , ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösungen in Alkohol und Nitrobenzol fluorescieren nicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

**6-Nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(9), 9-Methyl-6-nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd**

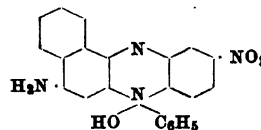
$C_{19}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{19}H_{15}O_3N_4 \cdot Cl$ (über H_2SO_4 getrocknet). *B.* Neben 10-Methyl-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid beim Behandeln von salzsäurem N¹-Methyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) in Alkohol und Kochen des Reaktionsgemisches mit salzsäurehaltigem Wasser (KEHRMANN, JACOB, *B.* 31, 3092, 3093). Braune Nadeln (aus verd. Salzsäure). Spaltet beim Trocknen bei 110° oder beim Kochen mit Alkohol Methylchlorid ab unter Bildung von 6-Nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin.

**7-Nitro-3-amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd**

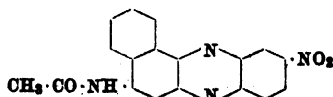
$C_{17}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* des Chlorids s. im vorhergehenden Artikel. Das Chlorid entsteht ausschließlich beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit salzsäurem N¹-Methyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, JACOB, *B.* 31, 3093, 3094). — Das Chlorid liefert beim Diazotieren und Eingießen der Diazoniumsalz-Lösung in Alkohol 10-Methyl-7-nitro-1.2-benzo-phenaziniumsalz. Spaltet beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Methylchlorid ab unter Bildung von 7-Nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin. — Chlorid $C_{17}H_{13}O_3N_4 \cdot Cl$ (bei 110°). Metallgrüne Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichroter Farbe und grün-gelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Verdünnen zuerst blau, dann rot. — Chloraurat $C_{17}H_{13}O_3N_4 \cdot Cl + AuCl_3$ (bei 110°). Rot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{13}O_3N_4 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Rot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

**7-Nitro-3-amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd**

$C_{22}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Entsteht in Form des Chlorids beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit salzsäurem N¹-Phenyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, FEDER, *B.* 30, 2637). Neben viel 9-Phenyl-6-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumsulfat beim Behandeln von schwefelsäurem N¹-Phenyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) in Alkohol und Verseifen des Reaktionsgemisches mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., JACOB, *B.* 31, 3089). Beim Behandeln des Ferri-chlorid-Doppelsalzes des 10-Phenyl-7-nitro-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds mit wäbrg-alkoholischem Ammoniak und Füllen mit Salzsäure (K., *B.* 33, 406). — Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 10-Phenyl-3.7-diamino-1.2-benzo-phenaziniumsulfat (K., RADEMACHER, F., *B.* 31, 3079). Beim Diazotieren und Eingießen der Diazoniumsalz-Lösung in Alkohol bildet sich 10-Phenyl-7-nitro-1.2-benzo-phenaziniumsulfat (K., F.). — Anhydrobase $C_{22}H_{15}O_3N_4$ (bei 110°). *B.* Beim Zusatz von Natriumcarbonat zur wäbr. Lösung des Chlorids (K., R., F.). Dunkelbraunrot, krystallinisch. Zersetzt sich gegen 242° (K., R., F.). — Salze $C_{22}H_{15}O_3N_4 \cdot Ac$. — Chlorid $C_{22}H_{15}O_3N_4 \cdot Cl$ (bei 110°). Dunkelrotes, grünglänzendes Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). Schwerer löslich in Wasser als Rosindulinchlorid (K., F.). Die alkoh. Lösung fluoresciert gelblich (K., F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün und wird auf Wasserzusatz zuerst blaugrün, dann rot (K., F.). — Chloroplatinat $2C_{22}H_{15}O_3N_4 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Goldglänzende, rubinrote Blättchen. Fast unlöslich in Wasser (K., R., F.).

**7-Nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin**

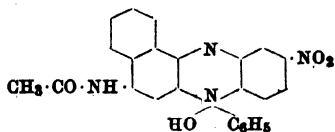
$C_{18}H_{15}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufkochen von 10-Methyl-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, JACOB, *B.* 31, 3094). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol).



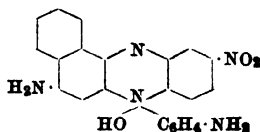
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Nitrobenzol mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

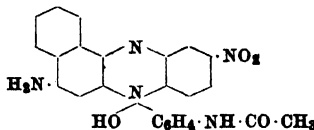
7-Nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat (10). 10-Phenyl-7-nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-2-nitro-rosindulin $C_{24}H_{19}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Anhydrobase $C_{24}H_{16}O_3N_4$ (bei 110°). B. Beim Erwärmen von 10-Phenyl-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; man neutralisiert mit Ammoniak (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, B. 31, 3079). Rotbraune Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig violett.



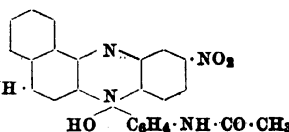
10-[4-Amino-phenyl]-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Nitro-13-amino-rosindulin $C_{23}H_{17}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Kochen von 4-Nitro-2-amino-4'-acetamino-diphenylamin mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) in Alkohol und Salzsäure (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, B. 31, 3085). — Base $C_{23}H_{16}O_3N_5$ bezw. $C_{23}H_{16}O_4N_5 + H_2O$ (im Exsiccator getrocknet). B. Beim Zusatz von Natriumcarbonat-Lösung zur alkoh. Lösung des Chlorids (K., R., F.). Rote Nadeln. — Chlorid $C_{23}H_{16}O_4N_5 \cdot Cl + 3H_2O$ (bei 100°). Ziegelrote, goldglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen fuchsinrot, beim Neutralisieren gelblichrot.



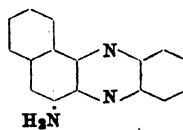
10-[4-Acetamino-phenyl]-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Nitro-13-acetamino-rosindulin $C_{24}H_{19}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht bei der Einw. von kaltem Essigsäureanhydrid auf 10-[4-Amino-phenyl]-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, B. 31, 3085). — Base $C_{24}H_{19}O_4N_5$ bezw. $C_{24}H_{18}O_4N_5 + H_2O$ (bei 110°). B. Aus dem Chlorid durch Einw. von Natriumcarbonat (K., R., F.). Gelblichrot, krystallinisch. Sintert bei 250° unter Dunkel-färbung. — Chlorid $C_{24}H_{18}O_4N_5 \cdot Cl$ (bei 100°). Dunkelrote Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, nach Wasserzusatz rot.



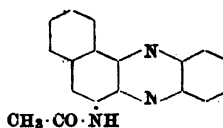
10-[4-Acetamino-phenyl]-7-nitro-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-2-nitro-13-acetamino-rosindulin $C_{25}H_{21}O_5N_5$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{25}H_{20}O_5N_5 \cdot Cl$. B. Beim Erhitzen von 10-[4-Acetamino-phenyl]-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, B. 31, 3086). Mikroskopische, hellrote Krystalle (aus Wasser). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, nach Wasserzusatz hellrot.



3. 4-Amino-1.2-benzo-phenazin (5-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Nitro-1.2-benzo-phenazin mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr auf 100° (ZAEHLING, B. 23, 176). Beim Erwärmen von 4-Acetamino-1.2-benzo-phenazin mit konz. Salzsäure in Alkohol (KEHRMANN, ZIMMERLI, B. 31, 2411). — Blutrote Prismen (aus Alkohol). F: 191° (ZAE.), 198—199° (K., ZI.). Sublimiert in carminroten Nadeln (ZAE.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit roter Farbe (K., ZI.). Die Lösungen fluorescieren nicht (K., ZI.; ZAE.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichbraunrot und wird auf Wasserzusatz zuerst gelb, dann fast farblos (K., ZI.; vgl. a. ZAE.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 130—140° 4-Oxy-1.2-benzo-phenazin (K., ZI.). — $C_{16}H_{11}N_3 + HCl$ (bei 100°). Fast farblose Nadeln (K., ZI.; vgl. ZAE.). Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert (K., ZI.).

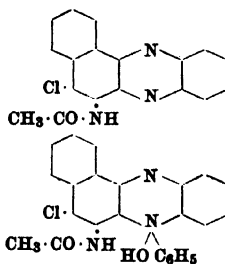


4-Acetamino-1.2-benzo-phenazin $C_{17}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) und salzsaurem o-Phenylendiamin in wäbrig-alkoholischer Lösung (KEHRMANN, ZIMMERLI, B. 31, 2411). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und in Eisessig. Die Lösungen fluorescieren nicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig fuchsinrot und wird auf Wasserzusatz gelb.

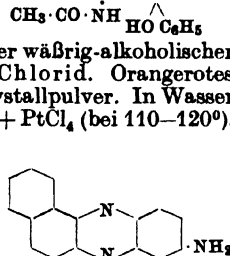


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

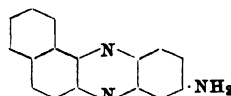
3-Chlor-4-acetamino-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{15}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) und o-Phenylendiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* 31, 2407). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 292°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.



3-Chlor-4-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-chlor-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf in Phosphoroxychlorid gelöstes 5-Acetamino-rosindon (KEHRMANN, BARCHE, *B.* 33, 3073). — Das Bromid liefert beim Kochen mit Wasser 5-Acetamino-rosindon. Beim Behandeln des Chlorids mit Anilin in kalter wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht N-Phenyl-5-acetamino-rosindulinchlorid (*S.* 405). — Chlorid. Orangerotes Krystallpulver. — Bromid $C_{24}H_{17}OCIN_3 \cdot Br$ (bei 110°). Orangerotes Krystallpulver. In Wasser schwerer löslich als das Chlorid. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{17}OCIN_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110–120°). Rot, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

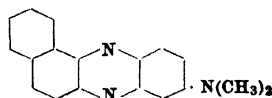


4. 6-Amino-1.2-benzo-phenazin (3-Amino-naphtho-phenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit Benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid in Alkohol (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1599). Beim Verschmelzen von 2.4-Diamino-azobenzol (Chrysoidin) mit β-Naphthol (AGFA, D.R.P. 157861; *C.* 1905 I, 483; *Frdl.* 8, 517; ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* 38, 1812). — Gelbe bis gelbbraune Nadeln (aus Benzol oder Toluol). *F.*: 267° (korr.) (U., A.). Unlöslich in Wasser (N., O.; AGFA). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., A.). Leicht löslich in Anilin (N., O.; U., A.). Die Lösung in Eisessig ist rotviolett (AGFA; U., A.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und wird auf Wasserzusatz zuerst grün, dann rot (N., O.; AGFA). — Liefert beim Kochen mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 1.2-Benzo-phenazin (N., O.). — $C_{16}H_{11}N_3 + HCl$. Rote, bronzegänzende Blättchen. *F.*: 264° (Zers.) (U., A.). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe, schwer in siedendem Alkohol mit violetter Farbe (U., A.). — Sulfat. Rot. Schwer löslich (AGFA). Färbt gebeizte Baumwolle orange (AGFA). — $C_{16}H_{11}N_3 + HNO_3$. Dunkelrote, bronzegänzende Nadeln. *F.*: 243° (Zers.) (U., A.).

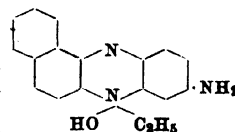


6-Amino-1.2-benzo-phenazin-mono-hydroxymethylat, 9(oder 10)-Methyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{17}H_{15}ON_3 = (HO)(CH_3)N_2C_{16}H_9 \cdot NH_2$ ¹⁾. — Chlorid $C_{17}H_{14}N_3 \cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln von 6-Acetamino-1.2-benzo-phenazin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* 38, 1813). Rote, grüngänzende Nadeln. *F.*: 264°. Schwer löslich in siedendem Alkohol mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. Leicht löslich in Wasser, die Lösung besitzt bitteren Geschmack.

6-Dimethylamino-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit salzsauerm p-Nitroso-dimethylanilin in Eisessig (WITT, *B.* 21, 721; D.R.P. 19224; *Frdl.* 1, 277). — Tafeln (aus Toluol), die im durchfallenden Licht rot, im auffallenden Licht rot oder grün erscheinen. *F.*: 205° (W., *B.* 21, 721). Sublimierbar (W., *B.* 21, 722). Die Lösung in Benzol ist gelb und fluoresciert gelb; die alkoh. Lösung ist orange mit orangefarbener Fluorescenz (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *Ph. Ch.* 50, 351, 353; vgl. a. W., *B.* 21, 722). Über die Farbe der Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. K., B. Lichtabsorption in verschiedenen Lösungsmitteln: LEY, v. ENGELHARDT, *B.* 41, 2509. Die Lösung in Eisessig ist violett (W., *B.* 21, 722). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot und wird auf Wasserzusatz schwarz, grün, grau und schließlich blauviolett (W., *B.* 21, 722). Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert (W., *B.* 21, 722).



6-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Stehenlassen von Benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid mit Äthyl-β-naphthylamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* 29, 2758; SCHAPOSCHNIKOW, *K.* 30, 547; *C.* 1898 II, 919). — Das Sulfat liefert beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol 10-Äthyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz (SCH.). — Chlorid $C_{18}H_{16}N_3 \cdot Cl$. Rote, bronzegänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). Die alkoh. Lösung fluoresciert bräun-



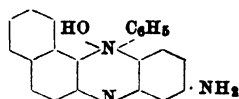
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *S.* 331–333.

lich (F., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen grün und schließlich rot (F., H.). Färbt Seide gelblichrot (SCH.). — Chloroplatinat $2C_{20}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Dunkelrotes Krystallpulver. Etwas löslich in heißem Wasser (SCH.).

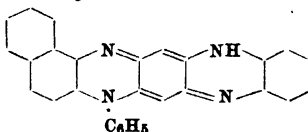
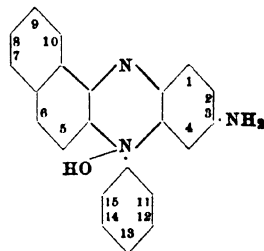
6 - Dimethylamino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxy-äthylat-(10), 10-Äthyl-6-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Äthyl- β -naphthylamin mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **30**, 549; *C.* **1898** II, 920; vgl. a. WITT, D.R.P. 19224; *Frdl.* **1**, 277). — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Natriumdisulfid-Lösung eine Sulfonsäure, die beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf ca. 150° 10-Äthyl-3-amino-6-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (isoliert als Chlorid) liefert (AGFA, D.R.P. 102458, 103687; *C.* **1899** II, 504, 640; *Frdl.* **5**, 361, 363). Dieses bildet sich auch beim Erhitzen des Carbonats mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 150 – 160° (AGFA, D.R.P. 97118; *C.* **1898** II, 587; *Frdl.* **5**, 356). — Chlorid. Färbt Seide violett (SCH.). — Chloroplatinat $2C_{20}H_{20}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Blaugrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (SCH.).



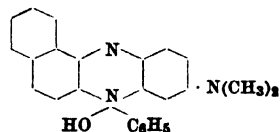
6 - Amino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (9), 9-Phenyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 6 $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht beim Behandeln des Eisenchlorid-Doppelsalzes des 9-Phenyl-6-nitro-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds mit Zinnchlorür in 20° iger Salzsäure (KEHRMANN, LEVY, *B.* **31**, 3099, 3105). Das Sulfat entsteht beim Erwärmen von 9-Phenyl-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Schwefelsäure (K., L.). — Beim Stehenlassen des Zinnchlorid-Doppelsalzes mit Dimethylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung an der Luft erhält man 9-Phenyl-6-amino-7-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (isoliert als Nitrat). Beim Behandeln des Zinnchlorid-Doppelsalzes mit überschüssigem Diäthylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung bildet sich 9-Phenyl-6-amino-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (isoliert als Anhydrobase). — Bromid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Br$ (bei 100°). Fast schwarze, bronzeglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit violetter, in Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett und wird auf Wasserzusatz schmutzigblau, dann olivbraun und beim Neutralisieren rotviolett. — Zinnchlorid-Doppelsalz. Dunkelviolette Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit violetter Farbe. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Blauschwarze Nadeln. Unlöslich in Wasser.



6 - Amino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, gewöhnliches Isorosindulin $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Isorosindulin“ abgeleiteten Namen. — B. Beim Erwärmen von Benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid mit Phenyl- β -naphthylamin in Alkohol; man isoliert die Verbindung als Nitrat (NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1601; O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2753). Zur Isolierung als Chlorid vgl. KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **29**, 2969. — Das Chlorid liefert beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz (F., H.; K., SCH.). Beim Erhitzen des Chlorids mit o-Phenylen-diamin in Alkohol unter Druck auf 120 – 130° entsteht das N-Phenyl-benzofluorindin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4033) (F., RÖMER, *B.* **40**, 3410). — Salze $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Ac$. Die Salze fluorescieren in alkoh. Lösung bräunlich (F., H.). Sie werden durch Carbonate zersetzt (F., H.). — Chlorid. Bronzeglänzendes Krystallpulver (aus Wasser) (K., SCH.). Die Lösung in Eisessig ist rosarot (MÖHLAU, SCH., *B.* **33**, 803). — Nitrat $C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3$. Fast schwarze, metallglänzende Prismen (F., H.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in verd. Salpetersäure (N., O.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwärzlich violett und wird auf Wasserzusatz schmutziggrün, orange und schließlich karmoisinrot (N., O.; vgl. a. K., SCH.).



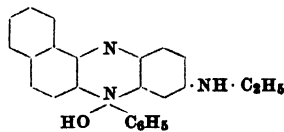
6 - Dimethylamino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N.N - Dimethyl - isorosindulin, Neutralblau $C_{24}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht neben 10-Phenyl-6-dimethylamino-3-[4-dimethylamino-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumchlorid beim Er-



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

wärmen von salzsauerm p-Nitroso-dimethylanilin mit Phenyl- β -naphthylamin in Eisessig und Fällen mit Salzsäure (Witt, *B.* **21**, 723; D. R. P. 19224; *Frdl.* **1**, 277; O. FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 223, 224). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumdisulfid-Lösung eine Sulfonsäure, die beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge unter Luftzutritt in 3-Dimethylamino-rosindon übergeht (AGFA, D. R. P. 102458; *C.* **1899** II, 504; *Frdl.* **5**, 362; vgl. AGFA, D. R. P. 97211; *C.* **1898** II, 586; *Frdl.* **5**, 354). Überführung in Safraninfarbstoffe: AGFA, D. R. P. 97365, 97395; *C.* **1898** II, 587, 588; *Frdl.* **5**, 357, 358. Sukzessive Einw. von Natriumsulfid und Aminen: CASSELLA & Co., D. R. P. 142947; *C.* **1903** II, 170; *Frdl.* **7**, 344. — Chlorid. Schwarze, metallglänzende (nicht rein erhaltene) Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W., *B.* **21**, 723). — Nitrat. Schwer löslich (W., *B.* **21**, 723).

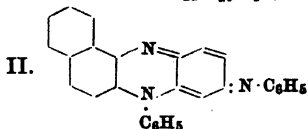
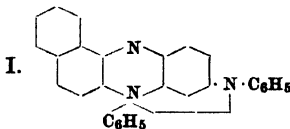
6-Äthylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-äthylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Äthyl-isorosindulin $C_{24}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid. *B.* Bei der Kondensation von salzsauerm Benzochinon-(1.4)-äthylimid-oxim mit Phenyl- β -naphthylamin (KEHRMANN, D. R. P. 183117; *C.* **1907** II, 864; *Frdl.* **8**, 524). Dunkelbraune, bronzeglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert feuerrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett. Liefert bei der Einw. von Anilin in Gegenwart von Natronlauge unter Luftzutritt bei 90° 10-Phenyl-6-äthylamino-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd.



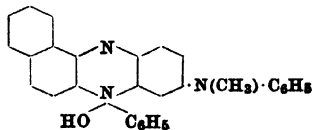
6-Anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-isorosindulin $C_{26}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Chinon-anil-oxim auf Phenyl- β -naphthylamin in Alkohol und Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2754). Entsteht ferner neben 10-Phenyl-6-chlor-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid bei der Einw. von Anilin auf 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid in Alkohol (F., H., *B.* **31**, 304; **33**, 1487, 1496). — Beim Behandeln des Chlorids mit rauchender Schwefelsäure (15–20% SO_3 -Gehalt) bildet sich eine Disulfonsäure, deren Mononatriumsalz violettrot und deren Dinatriumsalz dunkelblau ist (KEHRMANN, D. R. P. 183117; *C.* **1907** II, 864; *Frdl.* **8**, 525). Beim Erhitzen der Anhydrobase mit Methyljodid auf 100° entsteht 10-Phenyl-6-methylanilino-1.2-benzo-phenaziniumjodid (F., H., *B.* **31**, 305). Die Anhydrobase liefert bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 230–240° 10-Phenyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (F., H., *B.* **29**, 2754). Überführung in einen Safraninfarbstoff: K. — Anhydrobase $C_{25}H_{19}N_3$ (bei 110°), Formel I bzw. II. *B.*



Beim Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zur alkoh. Lösung der Salze (F., H., *B.* **29**, 2754; **31**, 304). Kupferrote Kristalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 169–171° (F., H., *B.* **29**, 2754). Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin; die Lösungen in Alkohol, Äther und Benzol sind blau (F., H., *B.* **29**, 2754). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (F., H., *B.* **29**, 2754). — Chlorid $C_{25}H_{20}N_3 \cdot Cl$ (bei 100°). Kupferrotglänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Löslich in verd. Alkohol mit rotviolettem Dichroismus (F., H., *B.* **29**, 2754). — Nitrat $C_{25}H_{20}N_3 \cdot NO_3$ (bei 110°). Bronzeglänzende Prismen (aus verd. Alkohol) (F., H., *B.* **29**, 2754; **33**, 1496).

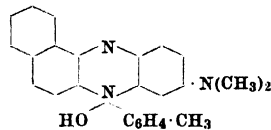


6-Methylanilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-methylanilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Methyl-N-phenyl-isorosindulin $C_{26}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Kondensation von salzsauerm 4-Nitroso-N-methyl-diphenylamin mit Phenyl- β -naphthylamin (AGFA, D. R. P. 97211; *C.* **1898** II, 586; *Frdl.* **5**, 354). Das Jodid erhält man beim Erhitzen von N-Phenyl-isorosindulin mit Methyljodid auf 100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 305). — Die Salze liefern beim Behandeln mit alkoh. Alkalilauge unter Luftzutritt 3-Methylanilino-rosindon (S. 438) (F., H.; AGFA, D. R. P. 97211). Überführung in einen Safraninfarbstoff: AGFA, D. R. P. 97118; *C.* **1898** II, 587; *Frdl.* **5**, 356. — Jodid $C_{27}H_{23}N_3 \cdot I$. Bronzefarbene Blättchen (F., H.).

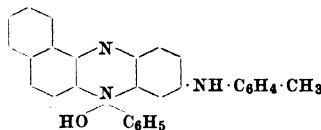


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

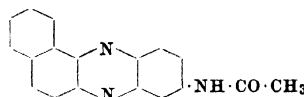
10-p-Tolyl-6-dimethylamino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd, N.N.13-Trimethyl-isorosindulin $C_{25}H_{22}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit p-Tolyl- β -naphthylamin in Eisessig und Fällen mit Salzsäure (Wirtz, *B.* 21, 724). — Chlorid $C_{25}H_{22}N_3 \cdot Cl$ (bei 120–130°). Violettglänzende Nadeln (aus angesäuertem verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe. Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure. — Nitrat. Unlöslich. — Chloroplatinat $2C_{25}H_{22}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Schwarze Nadeln. Fast unlöslich.



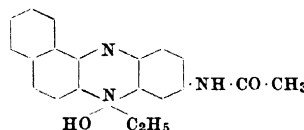
6-p-Toluidino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-p-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-p-Tolyl-isorosindulin $C_{29}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von p-Toluidin auf 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid in alkoh. Lösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* 33, 1487, 1496). — Anhydrobase $C_{25}H_{21}N_3$ (bei 110°). *B.* Aus den Salzen durch Einw. von Alkalilauge (F., H.). Violette Tafeln (aus Ligroin). *F.* 186°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. — Nitrat. Stahlblauglanzende Nadeln.



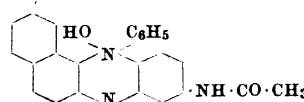
6-Acetamino-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6-Amino-1.2-benzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* 38, 1814). — Gelbe Nadeln. *F.* 298°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Xylol. Die Lösung in Eisessig ist gelb und fluoresciert grün. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die bei Wasserezusatz in Gelb, dann in Rot übergeht.



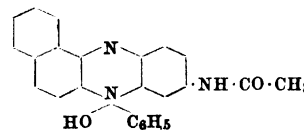
6-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyathy-lat-(10), 10-ethyl-6-acetamino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd $C_{20}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 10-ethyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 30, 548; *C.* 1898 II, 920). Grüne Prismen (aus Wasser). Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak unter Durchleiten von Luft 10-ethyl-3-amino-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid.



6-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-acetamino-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd $C_{24}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln des Zinnchlorid-Doppelsalzes des 9-Phenyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Fällen mit Natriumchlorid (KEHRMANN, LEVY, *B.* 31, 3100). — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit überschüssigem Dimethylamin in Alkohol, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 50%iger Schwefelsäure und Neutralisieren mit Ammoniak die Anhydrobase des 9-Phenyl-6-amino-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds (Syst. No. 3772). — Chlorid $C_{24}H_{15}ON_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Gelbrote, grünglänzende Krystalle (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird auf Wasserezusatz gelbrot. — Dichromat $(C_{24}H_{15}ON_3)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Roter, unlöslicher Niederschlag. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{15}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Ziegelrote Nadeln. Unlöslich in Wasser. — Carbonat. Goldglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

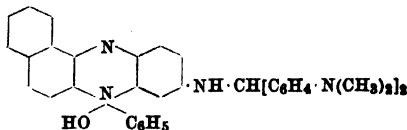


6-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-isorosindulin $C_{24}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 10-Phenyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 29, 556; KEHRMANN, SCH., *B.* 30, 1566). — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak unter Durchleiten von Luft 10-Phenyl-3-amino-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (K., SCH.; SCH.; K., *B.* 31, 982). — Chlorid. Orangegelbe, messingglänzende Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe und gelber Fluorescenz (K., SCH.; vgl. a. SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (K., SCH.). — Chloroplatinat $2C_{24}H_{15}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110–120°). Braunes Krystallpulver (SCH.).



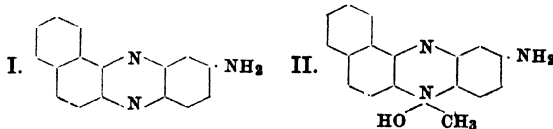
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

6-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylamino]-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydrylamino]-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isorosindulin $C_{39}H_{39}ON_5$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid $C_{39}H_{39}N_5 \cdot Cl + HCl$ entsteht beim Kochen von gewöhnlichem Isorosindulinchlorid mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in absol. Alkohol (MÖHLAU, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **33**, 799, 802; SCH., *Ж.* **31**, 1017; *C.* **1900** I, 981). — Die Salze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser über Violett in Rosa übergeht (M., SCH.). — Salze: M., SCH.; SCH. — Chlorid $C_{39}H_{39}N_5 \cdot Cl + HCl$. Grüne, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert aus Wasser mit $5H_2O$; verliert beim Trocknen im Exsiccator $2H_2O$ und ist bei 105—110° wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe. Zersetzt sich in saurer Lösung schon in der Kälte in Isorosindulin und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol. — Chloroplatinat $C_{39}H_{39}N_5 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$ (bei 105—110°). Rotviolett, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

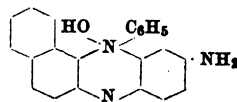


5. 7-Amino-1,2-benzo-phenazin (2-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel I.

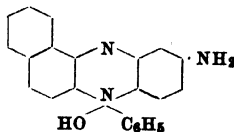
7-Amino-1,2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-7-amino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{17}H_{15}ON_3$, Formel II¹⁾. *B.* Beim Behandeln von 10-Methyl-7-nitro-1,2-benzo-phenaziniumchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure (Isolierung als Chlorid) (KEHRMANN, JACOB, *B.* **31**, 3096). — Chlorid $C_{17}H_{14}N_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Dunkelviolette Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit rotvioletter, in Alkohol mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird auf Wasserzusatz grünlichgelb, dann rotviolett. — Chloraurat $C_{17}H_{14}N_3 \cdot Cl + AuCl_3$ (bei 110°). Violettrot, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{14}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Violettrot, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser.



7-Amino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-amino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 4 $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Beim Behandeln des Ferrichlorid-Doppelsalzes des 9-Phenyl-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyds mit alkoh. Ammoniak und Verdunstenlassen der Flüssigkeit (Isolierung als Chlorid) (KEHRMANN, HELWIG, *B.* **30**, 2632). — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl$ (bei 110—120°). Violettrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Fluoreszenz. Die Lösungen schmecken bitter. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett und wird auf Wasserzusatz grün, blaugrün und schließlich violettrot. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Violettrote Nadeln. Etwas löslich in siedendem Wasser.



7-Amino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-amino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 5 $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾.



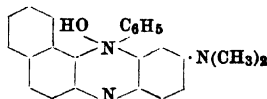
a) Labile Form. *B.* Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht beim Behandeln des Chlorids oder Ferrichlorid-Doppelsalzes des 10-Phenyl-7-nitro-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyds mit Zinnchlorür in verd. Salzsäure bei 0° (KEHRMANN, *B.* **33**, 409). — Geht beim Erwärmen in die stabile Form über. Beim Stehenlassen des Zinnchlorid-Doppelsalzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet sich 10-Phenyl-7-acetamino-1,2-benzo-phenaziniumsalz. Die kalte alkoholische Lösung des Zinnchlorid-Doppelsalzes färbt sich beim Zusatz von Dimethylamin zunächst grünlichgelb, dann blau und schließlich fuchsinrot unter Bildung von N,N-Dimethyl-2-amino-isorosindulin (S. 413). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Braunviolett Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe.

b) Stabile Form. *B.* Entsteht in Form von Salzen bei der Reduktion von 10-Phenyl-7-nitro-1,2-benzo-phenaziniumchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure ohne Kühlung (KEHRMANN, *B.* **33**, 409; vgl. K., FEDER, *B.* **30**, 2640). Beim Verseifen von 10-Phenyl-7-acetamino-1,2-benzo-phenaziniumsalzen (K., *B.* **33**, 410). — Das Chlorid liefert beim Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 10-Phenyl-7-acetamino-1,2-benzo-phenaziniumsalz (K.). Die alkoh. Lösung des Chlorids färbt sich beim Zusatz von Dimethyl-

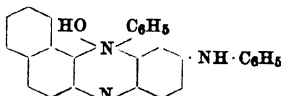
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

amin unter Bildung von 10-Phenyl-7-amino-6-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd fuchsinrot (K.). — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Schwarzviolette Nadeln (K., F.). Löslich in Wasser mit schmutzigvioletter, in Alkohol mit blauer Farbe (K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird auf Wasserzusatz zunächst gelbrot, dann violettrot (K., F.). — Nitrat $C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3 + H_2O$ (bei 130°). Grauviolette Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (K., F.). — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Blauschwarze Nadeln. Unlöslich in Wasser (K., F.).

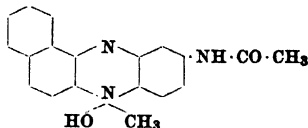
7-Dimethylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Nitrat entsteht beim Behandeln von 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumnitrat mit Dimethylamin in kalter wäbrig-alkoholischer Lösung, Verdunstenlassen der Flüssigkeit, Kochen des Rückstandes mit Wasser und Hinzufügen von Salpetersäure (KEHRMANN, HELWIG, B. 30, 2634). Beim Erwärmen von 9-Phenyl-7-chlor-1.2-benzo-phenaziniumnitrat mit Dimethylamin in wäbrig-alkoholischer Lösung, Verdunstenlassen der Flüssigkeit und Kochen des Rückstandes mit salpetersäurehaltigem Wasser (K., HIBY, B. 34, 1090). — Salze $C_{24}H_{20}N_3 \cdot Ac$: K., H. — Nitrat $C_{24}H_{20}N_3 \cdot NO_3$ (bei 140°). Blaue, kupferglänzende Prismen. F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun und wird auf Wasserzusatz zuerst grün, dann blau. — Chloraurat $C_{24}H_{20}N_3 \cdot Cl + AuCl_3$ (bei 120°). Violett-blaue Krystalle. F: 200—203° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{20}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Violettblaue Krystalle.



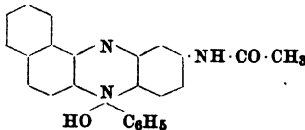
7-Anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{28}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Beim Behandeln des Eisenchlorid-Doppelsalzes des 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds mit Anilin in verd. Alkohol und Verdunstenlassen der Flüssigkeit (Isolierung als Chlorid) (KEHRMANN, HELWIG, B. 30, 2635). — Chlorid $C_{28}H_{20}N_3 \cdot Cl$ (bei 110—120°). Kupferglänzende Krystalle (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol mit dunkelblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun und wird auf Wasserzusatz zuerst grün, dann blau. — Chloroplatinat $2C_{28}H_{20}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Blau, krystallinisch. Unlöslich in Wasser.



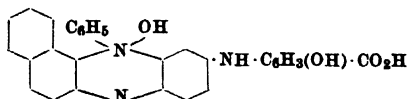
7-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-7-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{19}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Behandeln von 10-Methyl-7-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, JACOB, B. 31, 3097). — Chlorid. Rotgelbe, goldglänzende Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol mit rotgelber Farbe. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{16}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Rotgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser.



7-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Beim Behandeln der Salze der labilen oder der stabilen Form des 10-Phenyl-7-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte (isoliert als Chlorid) (KEHRMANN, B. 33, 410, 411). — Liefert beim Verseifen das Salz der stabilen Form des 10-Phenyl-7-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds. — Chlorid. Ziegelrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Die alkoh. Lösung ist ziegelrot und fluoresciert gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzigviolet und wird auf Wasserzusatz ziegelrot. — Nitrat $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot NO_3$ (bei 110—120°). Rote Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.



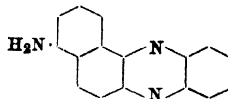
7-[4-Oxy-3-carboxy-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-[4-oxy-3-carboxy-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{29}H_{21}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Die Anhydroform entsteht beim Kochen von 9-Phenyl-



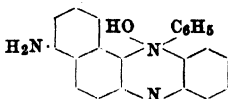
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

7-chlor-1.2-benzo-phenaziniumnitrat mit 5-Amino-salicylsäure bei Gegenwart von Natriumacetat in alkoh. Lösung (KEHRMANN, HIBY, *B.* **34**, 1090). — Liefert bei Einw. von schwach rauchender Schwefelsäure eine wasserlösliche, blaue Sulfonsäure, die Aluminiumbeize blau, Eisenbeize grün färbt. — Anhydroform $C_{20}H_{15}O_3N_3$ (bei 110°). Blaues Krystallpulver (aus Eisessig + Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Chlorid. Grünglänzende, blaue Nadeln. Löslich.

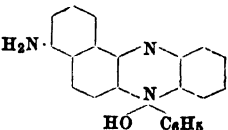
6. **3'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]**¹⁾ (7-Aminonaphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3'-Acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] mit verd. Schwefelsäure (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4268). — Rotbraune Nadeln (aus Toluol). *F.*: 270—271°. Sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in kaltem, leicht in siedendem Toluol mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.



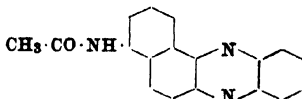
3'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 12 $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel²⁾. *B.* Entsteht in Form von Salzen beim Erwärmen von 9-Phenyl-3'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] mit 50%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, DENK, *B.* **33**, 3300). Neben 9-Phenyl-5'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumsalz] durch Reduktion des bei der Nitrierung von 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumnitrat entstehenden Reaktionsgemisches mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgende Oxidation der entstandenen Leukoverbindungen mit Eisenchlorid in Alkohol (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3278). — Salze $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Ac \cdot K$, *Sr.* — Bromid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Br$ (bei 110—120°). Blauglänzende, schwarze Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung ist schmutziggelbgrün, die alkoh. Lösung dunkelgrün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ (bei 110° bis 120°). Dunkelgrün, mikrokristallinisch. Etwas löslich in Wasser.



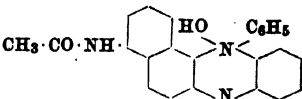
3'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 9 $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel²⁾. *B.* Entsteht in Form von Salzen beim Erwärmen von 10-Phenyl-3'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] mit 50%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, DENK, *B.* **33**, 3300). Durch Reduktion des bei der Nitrierung von 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumnitrat entstehenden 10-Phenyl-3'-nitro-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumnitrats] mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und Kochen der erhaltenen Leukoverbindung mit verd. Alkohol unter Durchsaugen von Luft (K., FILATOW, *B.* **32**, 2631). — Salze $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Ac \cdot K$, *F.* — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl$. Violettglänzende Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit violettstichig dunkelblauer, in Alkohol mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Grün, kristallinisch. Fast unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelblau, kristallinisch. Fast unlöslich in Wasser.



3'-Acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Acetaminonaphthochinon-(1.2) und o-Phenylendiamin (KEHRMANN, DENK, *B.* **33**, 3298). Beim Erwärmen von 5-Acetaminonaphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4268). — Blägelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 311—313° (U., H.). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und Toluol mit gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz (U., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (U., H.).



3'-Acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel²⁾. *B.* Entsteht in Form von Salzen bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 9-Phenyl-3'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumbromid] (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3278). Neben wenig 10-Phenyl-3'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumsalz] bei der Einw. von 5-Acetaminonaphthochinon-(1.2) auf N-Phenyl-o-phenylendiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (K., DENK, *B.* **33**, 3299). — Chlorid. Rotbraune Prismen oder dunkelrote Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol

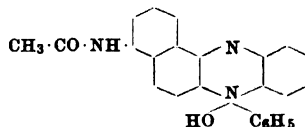


¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

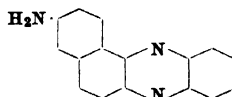
²⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

mit orangeroter Farbe (K., Str.; K., D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig purpurrot (K., Str.). — Chloroplatinat $2C_{24}H_{15}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110—120°). Dunkelrote Krystalle. Löslich in Wasser (K., Str.).

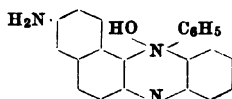
3'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid. B. In geringer Menge bei der Einw. von 5-Acetamino-naphthochinon-(1.2) auf N-Phenyl-o-phenylendiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (KEHRMANN, DENK, B. 33, 3299). Entsteht auch beim Erwärmen von 10-Phenyl-3'-amino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Fällen der mit Wasser verdünnten Lösung mit Natriumchlorid (K., STEINER, B. 33, 3284). Kupferglänzende, braune Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe (K., D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig fuchsinrot (K., D.). Gibt beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge unter Luftzutritt 7-Acetamino-rosindon (K., Str.).



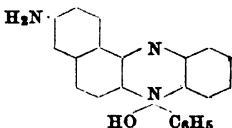
7. 4'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]²⁾ (8-Amino-naphthophenazin) $C_{18}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 4'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin] mit Schwefelsäure (KEHRMANN, MATIS, B. 31, 2415). — Orangefarbene, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 217°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Äther mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot und wird auf Wasserzusatz hellgelb.



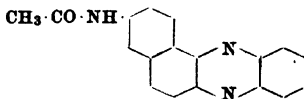
4'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4'-amino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 7 $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 9-Phenyl-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] mit verd. Salzsäure (KEHRMANN, RAVINSON, B. 32, 929). — Das Chlorid liefert beim Diazotieren und Versetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz. — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Dunkelviolette, kupferglänzende Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und wird auf Wasserzusatz orangegelb, dann violett. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Violetter Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.



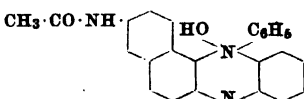
4'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-4'-amino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 13 $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Bromid. B. Beim Erwärmen eines 10-Phenyl-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumsalzes] mit 50%iger Schwefelsäure, Neutralisieren der verd. Lösung mit Natriumcarbonat und Fällen mit Natriumbromid (KEHRMANN, SILBERSTEIN, B. 33, 3307). Dunkelgraugrüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit braunroter, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot. Oxydiert sich beim Kochen seiner Lösungen.



4'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin] $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Acetamino-naphthochinon-(1.2) und o-Phenylendiamin in alkoholisch-mineralsaurer Lösung (KEHRMANN, MATIS, B. 31, 2415). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 274°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Benzol und Essigsäure. Die alkoh. Lösung fluoresciert blaugrün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird auf Wasserzusatz hellgelb.



4'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht bei der Einw. von 6-Acetamino-naphthochinon-(1.2) auf N-Phenyl-o-phenylendiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung (KEHRMANN, RAVINSON, B. 32, 928). — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Anilin in alkoh. Lösung 9-Phenyl-7-anilino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd]. — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_3 \cdot Cl$ (bei 120°). Orangegelbe, grünglänzende Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol mit orangeroter Farbe und gelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsin-

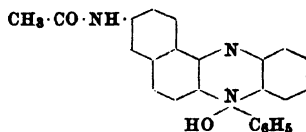


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

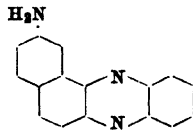
²⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

rot, nach Wasserzusatz gelbrot. — Dichromat ($C_{24}H_{18}ON_3$) $_2$ Cr $_2$ O $_7$ (bei 100°). Braunrote Blättchen. — Chloroplatinat 2C $_{24}H_{18}ON_3$ ·Cl + PtCl $_4$ (bei 120°). Ziegelrotes Krystallpulver.

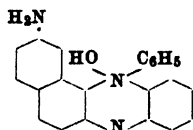
4'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] C $_{24}H_{18}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Durch Diazotieren von 10-Phenyl-3-amino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumbromid] und Eingießen der Diazoniumsalz-Lösung in eisgekühlten Alkohol (isoliert als Chlorid) (KEHRMANN, SILBERSTEIN, B. 33, 3306). — Chlorid. Orangerotes Pulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit orangeroter Farbe. — Nitrat. Rote, mikroskopische Nadeln. Die alkoh. Lösung ist orangerot und fluoresciert schwach gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot.



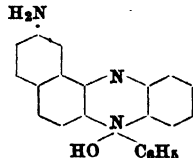
8. 5'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]²⁾ (9-Aminonaphthophenazin) C $_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 5'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin] mit Schwefelsäure (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1542). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol mit gelbroter Farbe. Die Lösung in Benzol fluoresciert schwach grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird auf Wasserzusatz gelb.



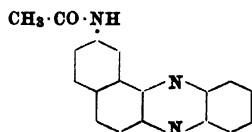
5'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-5'-amino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 10 C $_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Entsteht in Form von Salzen durch Reduktion von 9-Phenyl-5'-nitro-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumnitrat] mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgende Oxydation der entstandenen Leukoverbindung mit Eisenchlorid in Alkohol (KEHRMANN, STEINER, B. 33, 3277). Beim Erwärmen von 9-Phenyl-5'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumbromid] mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., WOLFF, B. 33, 1546). — Das Bromid liefert beim Diazotieren und Vermischen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz (K., W.). — Salz C $_{22}H_{16}N_3$ ·Ac: K., W. — Bromid C $_{22}H_{16}N_3$ ·Br (bei 110°). Schwarze Prismen. Leicht löslich in Wasser mit gelblichgrüner, in Alkohol mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und wird auf Wasserzusatz goldgelb, dann gelbgrün. — Dichromat (C $_{22}H_{16}N_3$) $_2$ Cr $_2$ O $_7$ (bei 110°). Dunkelgrün, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser.



5'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-5'-amino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 11 C $_{23}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Beim Erwärmen von 10-Phenyl-5'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumbromid] mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Isolierung als Bromid) (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1547). — Das Bromid liefert beim Diazotieren und Vermischen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalz. — Bromid C $_{23}H_{16}N_3$ ·Br (bei 110°). Fast schwarze Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig fuchsinrot und wird auf Wasserzusatz erst orange, dann citronengelb und schließlich beim Neutralisieren grünblau. — Dichromat (C $_{23}H_{16}N_3$) $_2$ Cr $_2$ O $_7$ (bei 110°). Dunkelgrün, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser.



5'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin] C $_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von 7-Acetaminonaphthochinon-(1.2) auf o-Phenylendiamin in alkoholisch-mineralsaurer Lösung (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1541). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 288°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und Benzol mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach grünlich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und wird auf Wasserzusatz orangerot.



5'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-5'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] C $_{24}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Neben wenig 10-Phenyl-5'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumsalz] bei der Einw. von 7-Acetaminonaphthochinon-(1.2) auf N-Phenyl-o-phenylendiamin in alkoholisch-mineralsaurer Lösung (Isolierung als Bromid) (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1544, 1545). — Bromid C $_{24}H_{18}ON_3$ ·Br (bei 110°).

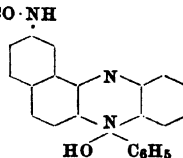


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

²⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

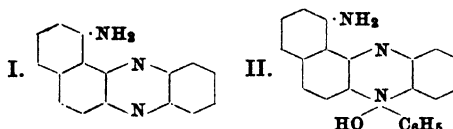
Braune Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit gelblichbraunroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun, nach Wasserzusatz orangegelb. Auf Zusatz von Dimethylamin färbt sich die alkoh. Lösung violettblau. — Dichromat ($C_{24}H_{18}ON_3)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Schwarzbraune Krystalle. Fast unlöslich in Wasser.

5'-Acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-5'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{24}H_{18}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. Isolierung als Bromid: KEHRMANN, WOLFF, *B.* 33, 1547. — Das Chlorid liefert bei der Einw. von alkoh. Natronlauge unter Luftzutritt 9-Acetamino-rosindon, beim Stehenlassen mit alkoh. Ammoniak an der Luft 9-Acetamino-rosindulin (K., STEINER, *B.* 33, 3290, 3291). — Bromid. Dunkelbraune, bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol mit kirschroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig rotbraun (K., W.). Die alkoh. Lösung wird durch Dimethylamin intensiv fuchsinrot gefärbt (K., W.).



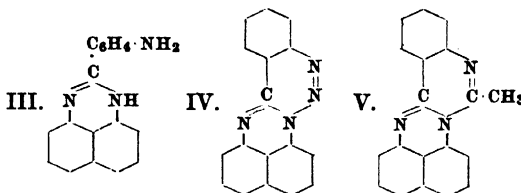
9. 6'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]²⁾ (10-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel I.

6'-Amino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6'-amino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 8 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel II¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht durch Reduktion des bei der Nitrierung von 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumnitrat entstehenden 10-Phenyl-6'-nitro-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumnitrats] mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und Kochen der erhaltenen Leukoverbindung mit verd. Alkohol unter Durchsaugen von Luft (KEHRMANN, FLATOW, *B.* 32, 2629). — Liefert beim Acetylieren und Behandeln der gebildeten Acetylverbindung mit alkoh. Natronlauge unter Durchleiten von Luft 10-Acetamino-rosindon (K., MISLIN, *B.* 34, 1230). — Salze $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Ac$: K., F. — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + H_2O$ (bei 110°). Violettglänzende Prismen (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit grünlichblauer, in Alkohol mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ (bei 110–120°). Dunkelgrünes Pulver. Fast unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3$. Violettglänzende Prismen (aus Alkohol). Löslich in siedendem Wasser. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Grünachwarzes Pulver. Fast unlöslich in Wasser.



2. Amine $C_{17}H_{13}N_3$.

1. 2-[2-Amino-phenyl]-perimidin $C_{17}H_{13}N_3$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Nitro-phenyl]-perimidin mit Zink und Essigsäure (SACHS, STEINER, *B.* 42, 3679). — Dunkelgelbe Prismen (aus 30%igem Alkohol). F: 148–150°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung unter Kühlung die Verbindung der Formel IV (Syst. No. 4030). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich die Verbindung der Formel V (Syst. No. 3817).



2. 2-[3-Amino-phenyl]-perimidin $C_{17}H_{13}N_3$, Formel III (s. o.). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SACHS, STEINER, *B.* 42, 3680). — Rötlichgelbe Prismen (aus 30%igem Alkohol). F: 175–180°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

3. 2-[4-Amino-phenyl]-perimidin $C_{17}H_{13}N_3$, Formel III (s. o.). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SACHS, STEINER, *B.* 42, 3681). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf bei 205°. Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und siedendem Wasser. — Nitrat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich.

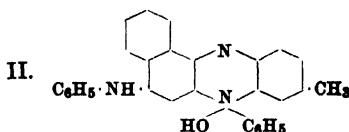
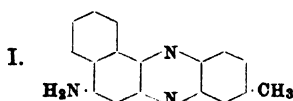
2-[4-Acetamino-phenyl]-perimidin $C_{19}H_{15}ON_3 = C_{10}H_6 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.

B. Beim Kochen von 2-[4-Amino-phenyl]-perimidin mit Essigsäureanhydrid (SACHS, STEINER, *B.* 42, 3681). — Gelbe Krystalle (aus 30%igem Alkohol oder Benzol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

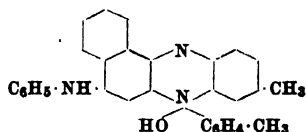
²⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

4. **3-Amino-6-methyl-1,2-benzo-phenazin** (6-Amino-3-methyl-naphtho-phenazin) $C_{17}H_{13}N_3$, Formel I (vgl. a. No. 6).

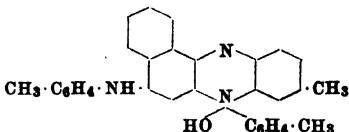


3-Anilino-6-methyl-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat (10), **10-Phenyl-3-anilino-6-methyl-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd**, **N-Phenyl-3-methyl-ros-indulin** $C_{29}H_{23}ON_3$, Formel II¹⁾. — Anhydrobase $C_{29}H_{21}N_3$. B. Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit 4-Amino-3-anilino-toluol in alkoholisch-salzsaurer Lösung und Hinzufügen von Ammoniak (SCHRAUBE, ROMIG, B. 26, 577, 581). Dunkelbraune Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 224,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. Färbt tannierte Baumwolle gelbstichig rot.

10-p-Tolyl-3-anilino-6-methyl-1,2-benzo-phen-aziniumhydroxyd, **N-Phenyl-3.13-dimethyl-rosindulin** $C_{30}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid. B. Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit 4-Amino-3-p-toluidino-toluol in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BASF, D.R.P. 79564; *Frdl.* 4, 438). Braune, bronzeglänzende Nadeln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

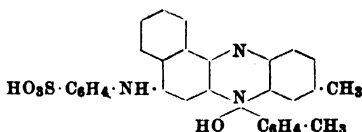


10-p-Tolyl-3-o-toluidino-6-methyl-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, **N-o-Tolyl-3.13-dimethyl-rosindulin** $C_{31}H_{27}ON_3$, Formel III¹⁾. — Chlorid. B. III. Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolyl-imid]-(4) mit 4-Amino-3-p-toluidino-toluol in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BASF, D.R.P. 79954; *Frdl.* 4, 441). Braune, bronzeglänzende Nadeln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

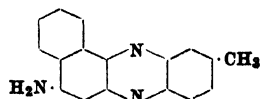


10-p-Tolyl-3-p-toluidino-6-methyl-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, **N-p-Tolyl-3.13-dimethyl-rosindulin** $C_{31}H_{27}ON_3$, Formel III (s. o.)¹⁾. B. Die Salze bzw. die Anhydrobase entstehen: Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.4)-äthylimid-oxim mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 244). Beim Verschmelzen von N.N-Diäthyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (KALLE & Co., D.R.P. 50822; *Frdl.* 2, 210). Beim Behandeln von 1.2.4-Tri-p-toluidino-naphthalin mit Quecksilberoxyd in Benzol oder mit Dichromat-Eisessig (F., H.). — Die Salze färben gebeizte Baumwolle blautichig rot (K. & Co.). — Anhydrobase $C_{31}H_{25}N_3$. B. Entsteht aus den Salzen durch Einw. von Ammoniak (K. & Co.) oder Soda-Lösung (F., H.). Schwarzrote, bronzeglänzende Blättchen (aus Toluol). F: ca. 260° (K. & Co.). Unlöslich in Wasser (K. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen rot (F., H.).

10-p-Tolyl-3-[4-sulfo-anilino]-6-methyl-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, **N-[4-Sulfo-phenyl]-3.13-dimethyl-rosindulin** $C_{30}H_{25}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform. B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-sulfo-anil]-(4) mit 4-Amino-3-p-toluidino-toluol in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BASF, D.R.P. 79564; *Frdl.* 4, 439). Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser. Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.



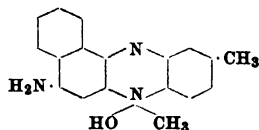
5. **3-Amino-7-methyl-1,2-benzo-phenazin** (6-Amino-2-methyl-naphtho-phenazin), typisches Eurhodin $C_{17}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel (vgl. a. No. 6). Zur Konstitution vgl. BASF, D.R.P. 66361, 71665; *Frdl.* 3, 352, 354. — B. Beim Erhitzen von 6-Amino-3,4'-dimethyl-azobenzol mit salzsaurem α-Naphthylamin unter Zusatz von α-Naphthylamin auf 140° (WITT, B. 18, 1119) oder unter Zusatz von Phenol auf ca. 130° (WITT, B. 19, 442). Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit salzsaurem 3,4-Diamino-toluol in Alkohol (KEHRMANN, B. 23, 2452, 2454). — Goldglänzende Krystalle (aus Phenol + Alkohol). Unzersetzbar sublimierbar (W., B. 19, 442). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol, schwer in siedendem Anilin (W., B. 18, 1120; 19, 442). Die äther. Lösung fluoresciert grün (W., B. 18, 1120). Die Lösung in konz. Schwefel-



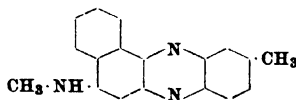
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

säure ist rot und wird bei Wasserezusatz zunächst schwarz, dann grün und schließlich bleibend rot (W., B. 18, 1120). — Läßt sich durch rauchende Schwefelsäure bei 100° in eine Sulfonsäure überführen, die Seide in essigsaurer Lösung orange färbt (W., B. 18, 1120). Spaltet beim Erhitzen mit mäßig verdünnten Mineralsäuren im Rohr auf 180° Ammoniak ab unter Bildung von 3-Oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (W., B. 19, 443). Beim Erwärmen des Hydrochlorids oder des Sulfats mit Äthylnitrit in Alkohol bildet sich 3-Äthoxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (W., B. 19, 915). Liefert bei wiederholtem Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° 3-Methylamino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-phenaziniumjodid (BASF, D.R.P. 79539; *Frdl.* 4, 388). Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150–160° entsteht 3-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (BASF, D.R.P. 66361; *Frdl.* 3, 352). — Die Salze lösen sich in angesäuertem Wasser mit scharlachroter Farbe und färben aus dieser Lösung Gespinnstfasern rot (W., B. 18, 1120). — $C_{17}H_{13}N_3 + HCl + H_2O$. Granatrote Nadeln (W., B. 18, 1120; 19, 443). — Sulfat. Rot, krystallinisch. Schwer löslich (W., B. 18, 1120).

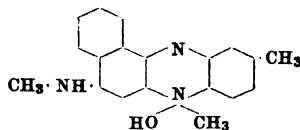
3 - Amino - 7 - methyl - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxymethylat - (10), 3 - Amino - 7.10 - dimethyl - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel ¹⁾. B. Die Salze entstehen: Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit 3-Amino-4-methylamino-toluol in Eisessig (BASF, D.R.P. 79540; *Frdl.* 4, 389). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methylamino-toluol mit α -Naphthylamin und salzsaurem α -Naphthylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 170–180° (BASF, D.R.P. 79960; *Frdl.* 4, 390). Bei gemeinsamer Oxydation von 3-Amino-4-methylamino-toluol und α -Naphthylamin in verd. Salzsäure mit Natriumdichromat (BAYER & Co., D.R.P. 88365; *Frdl.* 4, 396). Beim Verschmelzen von 6-Methylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') oder von (nicht näher beschriebener) 6-Dimethylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') mit salzsaurem α -Naphthylamin in Phenol (BASF, D.R.P. 77226, 78222; *Frdl.* 4, 384, 387). — Die Salze färben Seide und tannierte Baumwolle gelbrot (BASF, D.R.P. 77226). — Chlorid. Rotes Krystallpulver. Leicht löslich in warmem Wasser (BASF, D.R.P. 79540). Die alkoh. Lösung fluoresciert grüngelb (BASF, D.R.P. 77226).



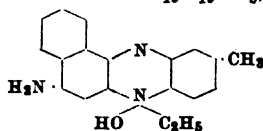
3 - Methylamino - 7 - methyl - 1.2 - benzo - phenazin $C_{18}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Verschmelzen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol mit salzsaurem Methyl- α -naphthylamin in Phenol (BASF, D.R.P. 77226; *Frdl.* 4, 384). — Gelbe Nadeln. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol unter Druck auf 150° 3-Methylamino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-phenaziniumjodid.



3 - Methylamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat - (10), 3 - Methylamino - 7.10 - dimethyl - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd $C_{19}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel ¹⁾. B. Die Salze entstehen: Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methylamino-toluol mit Methyl- α -naphthylamin in Salzsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid auf 170–180° (BASF, D.R.P. 79960; *Frdl.* 4, 390). Beim Verschmelzen von 6-Methylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') mit salzsaurem Methyl- α -naphthylamin in Phenol (BASF, D.R.P. 78222; *Frdl.* 4, 387). Bei wiederholtem Erhitzen von 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (BASF, D.R.P. 79539; *Frdl.* 4, 388). Beim Erhitzen von 3-Methylamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit Methyljodid und Methanol unter Druck auf 150° (BASF, D.R.P. 77226; *Frdl.* 4, 384). — Die Salze färben Seide und tannierte Baumwolle orangefarbig (BASF, D.R.P. 77226). — Anhydrobase $C_{18}H_{17}N_3$. B. Beim Kochen des Jodids mit alkoh. Natronlauge (BASF, D.R.P. 77226). Nadeln (aus Benzol). F: 175°. Leicht löslich in verd. Salzsäure und Essigsäure. — Chlorid. Krystalle. Die alkoh. Lösung fluoresciert grüngelb (BASF, D.R.P. 77226).



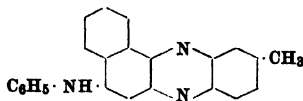
3 - Amino - 7 - methyl - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyäthylat - (10), 10 - Äthyl - 3-amino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Indulinscharlach $C_{19}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel ¹⁾. B. Die Salze entstehen: Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit 3-Amino-4-äthylamino-toluol in Eisessig (BASF, D.R.P. 79972; *Frdl.* 4, 391). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-äthylamino-toluol mit α -Naphthylamin und salzsaurem α -Naphthylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 170–180° (BASF, D.R.P. 79960; *Frdl.* 4, 390). Bei gemein-



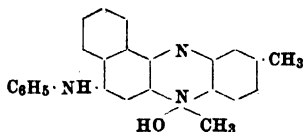
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

samer Oxydation von 3-Amino-4-äthylamino-toluol und α -Naphthylamin in verd. Salzsäure mit Natriumdichromat (BAYER & Co., D.R.P. 88365; *Frdl.* 4, 396). Beim Verschmelzen von (nicht näher beschriebener) 6-Äthylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') oder 6-Di-äthylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') mit salzsauerm α -Naphthylamin in Phenol (BASF, D.R.P. 78222; *Frdl.* 4, 387). — Verwendung für Druckfarben: BASF, D.R.P. 184381; C. 1907 II, 565; *Frdl.* 8, 884. — Chlorid. Ziegelrotes Pulver. Leichter löslich als 3-Amino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (BASF, D.R.P. 79960). Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot (BAY. & Co.).

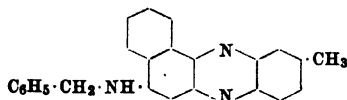
3-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. (Vielleicht identisch mit 3-Anilino-6(oder 7)-methyl-1.2-benzo-phenazin, S. 373). *B.* Beim Erhitzen von salzsauerm 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin oder von 3-Oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit Anilin und salzsauerm Anilin auf 150—160° (BASF, D.R.P. 66361; *Frdl.* 3, 352, 353). — Gelbe Krystalle (aus Phenol + Alkohol). F: 230°. Fast unlöslich in siedendem, angesäuertem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. Die Lösung des Hydrochlorids in Alkohol ist bläulichrot.



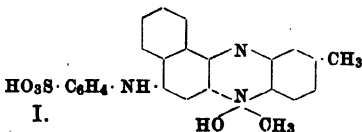
3-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 3-Anilino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Die Salze entstehen: Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit 3-Amino-4-methylamino-toluol in essigsaurer Lösung (BASF, D.R.P. 71665; *Frdl.* 3, 354). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methylamino-toluol mit Phenyl- α -naphthylamin in Salzsäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 170—180° (BASF, D.R.P. 79960; *Frdl.* 4, 390). Beim Erhitzen von 3-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit Methyljodid und Methanol unter Druck auf 160—170° (BASF, D.R.P. 66361; *Frdl.* 3, 352). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad die Anhydroform des 3-[3-Sulfo-anilino]-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylats-(10) (BASF, D.R.P. 66361; vgl. BASF, D.R.P. 75017; *Frdl.* 3, 357). — Anhydrobase $C_{24}H_{19}N_3$. *B.* Bei Einw. von Alkalilauge auf die Salze (BASF, D.R.P. 66361, 71665). Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 210° (BASF, D.R.P. 71665). Die Lösung in Benzol ist rot (BASF, D.R.P. 66361). Leicht löslich in verd. Salzsäure (BASF, D.R.P. 66361). — Chlorid. Rotbraun, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (BASF, D.R.P. 66361). Färbt Seide und tannierte Baumwolle rot (BASF, D.R.P. 66361).



3-Benzylamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{24}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol mit Benzyl- α -naphthylamin und rauchender Salzsäure in Phenol auf dem Wasserbad (WITT, D.R.P. 75911; *Frdl.* 4, 381). — Gelbe Krystalle. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Methylierung: W.



3-[3-Sulfo-anilino]-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 3-[3-Sulfo-anilino]-7.10-dimethyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{21}O_4N_3S$, Formel I. — Anhydroform. *B.* Beim Erhitzen von 3-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad (BASF, D.R.P. 66361; *Frdl.* 3, 353). Gelbroter Niederschlag (BASF, D.R.P. 75017; *Frdl.* 3, 357). Fast unlöslich in heißem Wasser (BASF, D.R.P. 66361). Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine in heißem Wasser leicht lösliche Disulfonsäure (BASF, D.R.P. 66361).

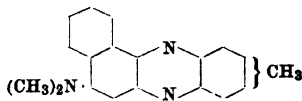


3-[4-Sulfo-anilino]-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 3-[4-Sulfo-anilino]-7.10-dimethyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{21}O_4N_3S$, Formel I (s. o.)¹⁾. — Anhydroform. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-sulfo-anil]-(4) mit 3-Amino-4-methylamino-toluol in 30%iger Essigsäure auf 50—60° (BASF, D.R.P. 71665; *Frdl.* 3, 354). Blauroter Niederschlag (BASF, D.R.P. 75017; *Frdl.* 3, 358). Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine in heißem Wasser lösliche Disulfonsäure (BASF, D.R.P. 75017). Das Ammoniumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich (BASF, D.R.P. 71665).

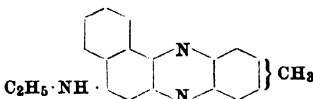
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

6. *Derivate des 3-Amino-6 (oder 7)-methyl-1.2-benzo-phenazins* $C_{17}H_{13}N_3$.

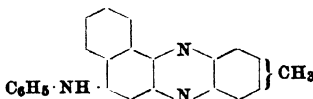
3-Dimethylamino-6(oder 7)-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{19}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsauerm 4-Benzolazo-N.N-dimethyl-naphthylamin-(1) mit 3.4-Diamino-toluol in absol. Alkohol unter Druck auf 140° (EICKER, *B.* 23, 3809). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 230° . Sublimiert teilweise unzersezt. Löslich in verd. Mineralsäuren mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Hydrochlorid. Granatrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{17}N_3 + HCl + AuCl_3$ (bei 110°). Braunrote Nadeln. — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Braunrote, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.



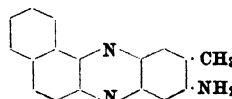
3-Äthylamino-6(oder 7)-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{19}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsauerm 4-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(1) mit 3.4-Diamino-toluol in absol. Alkohol unter Druck auf 140° (EICKER, *B.* 23, 3806). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 182° . — Hydrochlorid. Kupferglänzende Nadeln. — $C_{19}H_{17}N_3 + HNO_3$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). — $C_{19}H_{17}N_3 + HCl + AuCl_3$. Rotes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Äther, leichter löslich in siedendem Alkohol.



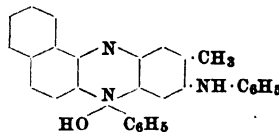
3-Anilino-6(oder 7)-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{23}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. (Vielleicht identisch mit 3-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin, S. 372). *B.* Beim Erhitzen von salzsauerm 4-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(1) mit 3.4-Diamino-toluol in absol. Alkohol unter Druck auf 140° (EICKER, *B.* 23, 3807). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 214° . Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösungen sind gelbrot und fluorescieren gelbgrün. Löslich in konz. Mineralsäuren mit grüner Farbe. — Hydrochlorid. Braunrote Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{23}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.



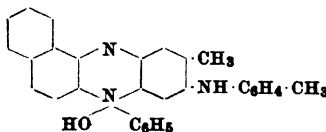
7. 6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (3-Amino-2-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzolazo-2.4-diamino-toluol mit β -Naphthol auf 150° (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* 38, 1815). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). *F.*: 250° (korr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und wird auf Wasserezusatz zuerst blaugrün und dann rot. — $C_{17}H_{13}N_3 + HCl$. Rotviolette Krystalle. *F.*: 283° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz.



6-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-2-methyl-isorosindulin $C_{29}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 10-Phenyl-6-chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Anilin in Alkohol (O. FISCHER, *B.* 34, 943). — Chlorid $C_{29}H_{23}N_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Messingglänzende Prismen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe. — Nitrat $C_{29}H_{22}N_3 \cdot NO_3$ (bei 110°). Goldglänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich.

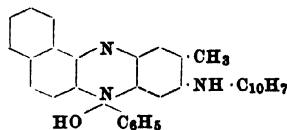


6-p-Toluidino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-p-toluidino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-p-Tolyl-2-methyl-isorosindulin $C_{30}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 10-Phenyl-6-chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit p-Toluidin in Alkohol (O. FISCHER, *B.* 34, 944). — Anhydrobase $C_{30}H_{23}N_3$ (bei 140°). Dunkelblaue Krystalle (aus 70%igem Alkohol). *F.*: $225-226^{\circ}$. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau. — Chlorid. Leicht löslich. — Nitrat. Bronzeglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol).

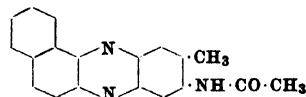


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

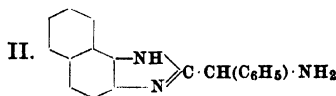
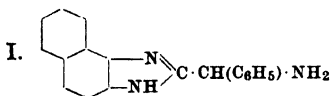
6- β -Naphthylamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6- β -naphthylamino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N- β -Naphthyl-2-methyl-isorosindulin $C_{33}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{33}H_{24}N_3 \cdot Cl$ (bei 110°). *B.* Beim Kochen von 10-Phenyl-6-chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit β -Naphthylamin in Alkohol (O. FISCHER, *B.* 34, 944). Grauschwarze Tafeln (aus Alkohol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau und wird beim Verdünnen rotviolett.



6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{19}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* 38, 1815). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: 295°. Leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

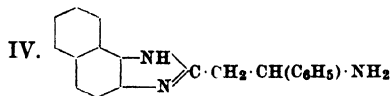
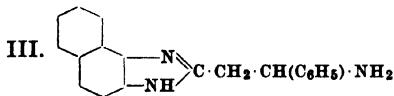


3. 2-[α -Amino-benzyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]²⁾ $C_{18}H_{15}N_3$, Formel I bzw. II.



N,N'-Bis-{ α -[naphtho-1'2':4.5-imidazol-(2)]-benzyl}-naphthylendiamin-(1.2) $C_{46}H_{34}N_6 = C_{10}H_6 \left[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C_{10}H_6 \right]_2$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* 25, 2417; BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* 45 [1912], 3495. — *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Naphthylendiamin-(1.2) mit Mandelsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (GEORGESCU, *B.* 25, 955). — Ziegelrote Krystalle (aus Anilin). Schmilzt noch nicht bei 360° (G.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer löslich in siedendem Eisessig, löslich in siedendem Anilin (G.).

4. 2-[β -Amino- β -phenyl-äthyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]²⁾ $C_{19}H_{17}N_3$, Formel III bzw. IV.

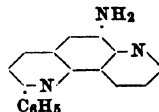


N,N'-Bis-{ α -phenyl- β -[naphtho-1'2':4.5-imidazol-(2)]-äthyl}-naphthylendiamin-(1.2) $C_{48}H_{38}N_6 = C_{10}H_6 \left[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C_{10}H_6 \right]_2$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* 25, 2417; BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* 45 [1912], 3495. — *B.* Beim Kochen von salzsaurem Naphthylendiamin-(1.2) mit β -Oxy- β -phenyl-propionsäure in Alkohol (GEORGESCU, *B.* 25, 956). — Ziegelrote, mikroskopische Krystalle (aus Anilin). Schmilzt noch nicht bei 360° (G.).

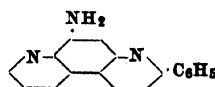
12. Monoamine $C_nH_{2n-23}N_3$.

1. Amine $C_{18}H_{13}N_3$.

1. 10-Amino-6-phenyl-1.5-phenanthrolin $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 10-Nitro-6-phenyl-1.5-phenanthrolin mit Zinnchlorür und Salzsäure (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* 33, 2934). — Krusten (aus Alkohol). *F.*: 232° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. — $2C_{18}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

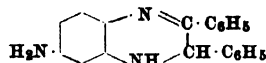


2. 9-Amino-2-phenyl-1.8-phenanthrolin $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 9-Nitro-2-phenyl-1.8-phenanthrolin mit Zinnchlorür und Salzsäure (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* 33, 2925). — Grünliche Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 222° (unkorr.). — $2C_{18}H_{13}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Purpurroter, kristallinischer Niederschlag.



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

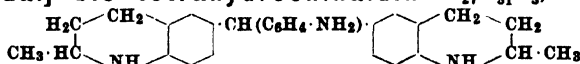
²⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. 7-Amino-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{20}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel.**7-Anilino-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{23}H_{25}N_3 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} N \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} C \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \end{matrix} \cdot CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 1-Amino-2.4-dianilino-benzol mit Benzoin auf 160° (O. FISCHER, B. 24, 722). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 223° . Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Die Lösungen in Alkohol und Benzol fluorescieren tiefgrün. — Die Salze sind rosenrot.

3. [4-Amino-phenyl]-bis-[2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(6)]-methan, 6.6'-[4-Amino-benzal]-bis-tetrahydrochinaldin

$C_{27}H_{31}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von salzsaurem Tetrahydrochinaldin mit p-Nitro-benzaldehyd und Zinkchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad und Reduzieren des Kondensationsprodukts mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, PLÖCHL, B. 24, 1717).

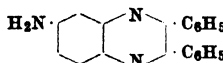


— Flocken (aus Benzol + Ligroin). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Bei der Oxydation mit Chloranil in Alkohol entsteht ein (nicht näher untersuchter) rotvioletter Farbstoff. Beim Erwärmen mit Paraldehyd in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und Reduzieren des Reaktionsprodukts mit Zinn und Salzsäure entsteht Tris-[2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(6)]-methan (Syst. No. 3817).

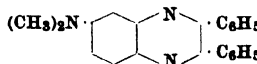
Monobenzoylderivat $C_{34}H_{35}ON_3 = C_{27}H_{30}N_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln der vorhergehenden Verbindung mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Benzol (v. MILLER, PLÖCHL, B. 24, 1718). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin).

13. Monoamine $C_nH_{2n-25}N_3$.**1. 6-Amino-2.3-diphenyl-chinoxalin**

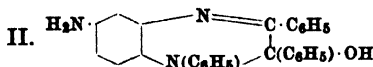
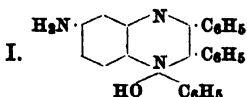
$C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von salzsaurem 1.2.4-Triaminobenzol mit Benzil in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (HINSBERG, A. 292, 254; BERTELS, B. 37, 2277). Bei vorsichtiger Reduktion von 6-Nitro-2.3-diphenyl-chinoxalin mit Zinn und Salzsäure (H.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175° (H.), 177° (B.). Löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Wasser (H.). Die Lösungen in Alkohol und Äther fluorescieren gelbgrün, die in Benzol blau (H.; KAUFFMANN, BEISSWENGER, B. 37, 2614). Über die Fluoreszenz in anderen Lösungsmitteln vgl. K., B. 41, 4401. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser zunächst in Grün, dann in Gelb übergeht (H.). — $C_{20}H_{15}N_3 + HCl$. Tiefrote Blättchen (aus sehr verd. Salzsäure). F: ca. 250° (Dunkelfärbung) (H.). Ziemlich schwer löslich in warmem Wasser. Wird bei längerem Kochen mit Wasser hydrolytisch gespalten.



6-Dimethylamino-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{22}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reduktionsprodukts mit Benzil in wässrig-alkoholischer Salzsäure (KAUFFMANN, BEISSWENGER, B. 37, 2616). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: $193-194^\circ$ (K., B.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (K., B.). Die Lösung in Alkohol fluoresciert mit grünlichgelber, die in Benzol mit grüner Farbe (K., B.). Über die Fluoreszenz in anderen Lösungsmitteln vgl. K., B. 41, 4401. — Sulfat. Violettfarbige Krystalle. Schwer löslich (K., B.).



6-Amino-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(I), 6-Amino-1.2.3-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bzw. 6-Amino-2-oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{21}ON_3$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II,



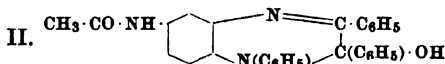
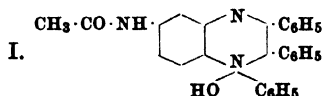
die der Salze der Formel I (vgl. dazu KEHRMANN, WOULFSON, B. 32, 1042; HANTZSCH, KALB, B. 32, 3127). — B. Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Kochen von 2.4-Di-

amino-diphenylamin mit Benzil in verd. Alkohol und Versetzen mit Eisenchlorid-Lösung; die freie Base erhält man beim Behandeln des Salzes mit Ammoniak (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 25, 1633). — Orangegelbe Flocken. F: 98° (K.E., M.). Löslich in Wasser mit rötlicher, in Alkohol, Äther und Benzol mit orangegelber Farbe (K.E., M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig bordeauxroter Farbe, die beim Verdünnen zunächst in Grün, dann in Rot übergeht (K.E., M.). — Chlorid $C_{26}H_{20}N_3 \cdot Cl$. Rubinrote Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol mit blutroter Farbe (K.E., NATCHEFF, *B.* 31, 2425). — $C_{26}H_{20}N_3 \cdot Cl + FeCl_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rubinrote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (K.E., M.).

6-Acetamino-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{22}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{matrix} N=C \cdot C_6H_5 \\ N=C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

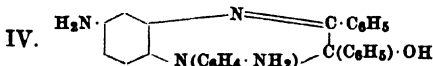
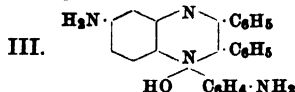
B. Beim Kochen von 6-Amino-2.3-diphenyl-chinoxalin mit Acetanhydrid (HINSBERG, *A.* 292, 255). — Schuppen (aus Chloroform). F: 252°. Löslich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure mit gelber Farbe.

6-Acetamino-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 6-Acetamino-1.2.3-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bzw. **6-Acetamino-2-oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{26}H_{22}O_2N_3$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (vgl. dazu KEHRMANN, WOLFFSON, *B.*



B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 6-Amino-1.2.3-triphenyl-chinoxaliniumchlorid (s. o.) mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbad; man erhält die freie Base beim Behandeln mit Ammoniak, Alkalilauge oder Alkalicarbonaten (KEHRMANN, NATCHEFF, *B.* 31, 2425). — Citronengelbe Flocken. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit gelber Farbe (K.E., N.). — Chlorid $C_{26}H_{22}ON_3 \cdot Cl$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) (K.E., N.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, die beim Verdünnen in Grünlichgelb übergeht.

1-[4-Amino-phenyl]-6-amino-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bzw. **1-[4-Amino-phenyl]-6-amino-2-oxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{28}H_{22}ON_4$, Formel III bzw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III (vgl. dazu KEHRMANN, WOLFFSON, *B.* 32, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* 32, 3127). —



B. Das Chlorid entsteht beim Behandeln von salzsäurem 2.4.4'-Triamino-diphenylamin mit Benzil in Alkohol; man erhält die freie Base beim Behandeln mit Ammoniak oder Alkalilauge (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 25, 1634). — Rotgelbe Flocken. Löslich in Wasser mit roter, in Alkohol, Äther und Benzol mit gelbroter Farbe (K.E., M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig bordeauxroter Farbe, die beim Verdünnen zunächst in Grün, dann in Rot übergeht (K.E., M.). — Chlorid $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl + H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (K.E., M.).

2. Amine $C_{21}H_{17}N_3$.

1. **4.5-Diphenyl-2-[2-amino-phenyl]-imidazol**, o-Amino-lophin $C_{21}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot C \equiv N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Neben 2.4.5-Triphenyl-oxazol (Syst. No. 4204) beim Erhitzen von o-Nitro-benzaldehyd mit Benzil und überschüssigem 10%igem Ammoniak im Rohr auf 180° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinn und Eisessig unter Zusatz von wenig rauchender Salzsäure (TROEGER, *J. pr.* [2] 64, 544). — Krystalle. — $C_{21}H_{17}N_3 + 2HCl$. Nadeln.

2. **4.5-Diphenyl-2-[3-amino-phenyl]-imidazol**, m-Amino-lophin $C_{21}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot C \equiv N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitro-lophin (Bd. XXIII, S. 319) mit Zinn und Eisessig unter Zusatz von wenig rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (TROEGER, *J. pr.* [2] 64, 534). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 290° (Zers.). Leicht löslich

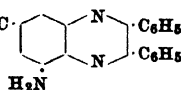
in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in kaltem Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit salpetriger Säure das alkalilösliche, -krystallinische 4.5-Diphenyl-2-[3-oxy-phenyl]-imidazol (m-Oxy-lophin) $C_{21}H_{16}ON_2 =$

$C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{—N} \begin{array}{c} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot OH^1 \\ \text{C} \cdot NH \end{array}$. — Die Lösung in verd. Salzsäure zeigt im durchfallenden Licht eine gelbliche, im auffallenden Licht eine hellviolette Farbe. — $C_{21}H_{17}N_3 + 2HCl$. Nadeln. — $C_{21}H_{17}N_3 + HI + 3I$. Braune Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 200° . — $C_{21}H_{17}N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). — $2C_{21}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbener, amorpher Niederschlag. — Pikrat $C_{21}H_{17}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Braungelbe Nadeln. F: 200° (Zers.).

Verbindung $C_{24}H_{27}ON_2I_2 = C_{24}H_{25}N_3I_2 + H_2O$ (?). B. Aus m-Amino-lophin und Methyljodid in Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (TROEGER, *J. pr.* [2] **64**, 539; vgl. TR., THOMAS, *J. pr.* [2] **110** [1925], 45, 56). — Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (TR., TH.).

3. **4.5-Diphenyl-2-[4-amino-phenyl]-imidazol**, p-Amino-lophin $C_{21}H_{17}N_3 =$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{—N} \begin{array}{c} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \text{C} \cdot NH \end{array}$. B. Bei der Reduktion von p-Nitro-lophin (Bd. XXIII, S. 319) mit Zinn und Eisessig unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (TROEGER, *J. pr.* [2] **64**, 542). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 180° . Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{17}N_3 + 2HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

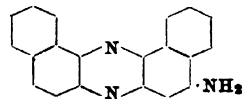
3. **8-Amino-6-tert.-butyl-2.3-diphenyl-chinoxalin** $(CH_3)_3C \cdot$
 $C_{24}H_{23}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.4.5-Triamino-1-tert.-butyl-benzol und Benzil in Eisessig (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 103). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: $124\text{—}125^\circ$. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tieforangelber Farbe.



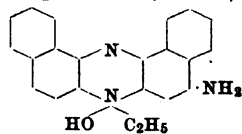
14. Monoamine $C_nH_{2n-27}N_3$.

1. Amine $C_{20}H_{13}N_3$.

1. **3-Amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin** $C_{20}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 717) mit α -Naphthylamin und salzsaurem α -Naphthylamin in Methanol (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **29**, 2090). — Hellgelbe Nadelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt gegen 325° . Sublimierbar. Fast unlöslich in Benzol und Alkohol mit lebhaft gelbgrüner Fluorescenz, löslich in Eisessig mit gelbroter Farbe und intensiv brauner Fluorescenz, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 250° 3-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin. Bei längerem Erhitzen mit β -Naphthylamin und salzsaurem β -Naphthylamin auf 180° entsteht 3- β -Naphthylamino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin (S. 379).



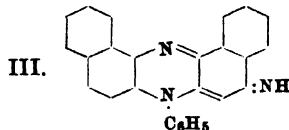
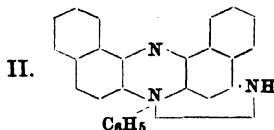
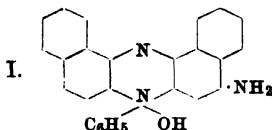
3-Amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel²⁾. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 10-Äthyl-3-anilino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (S. 378) mit Salmiak und alkoh. Ammoniak auf $120\text{—}130^\circ$ (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2488). Bei der Oxydation eines Gemisches von N¹⁰-Äthyl-naphthylendiamin-(1.2) und α -Naphthylamin mit Dichromat in Essigsäure (Farbw. Griesheim, D.R.P. 99545; *C.* **1899** I, 157; *Frdl.* **5**, 368). — Salze. Die alkoh. Lösung fluoresciert feurigrot, nach Zugabe von konz. Salzsäure verschwindet die Fluorescenz und die Lösung wird rötlichgelb (FR., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser zunächst grüngelb, dann rot (Fa. Gr., D.R.P. 99545). Die Salze färben Wolle, Seide und tannierte Baumwolle scharlachrot (Fa. Gr., D.R.P. 99545). — Chlorid $C_{22}H_{18}N_3 \cdot Cl$. Grünlich schimmernde Prismen (aus verd. Alkohol) (FR., H.). Löslich in Wasser mit roter Farbe (Fa. Gr., D.R.P. 99545). — Nitrat $C_{22}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol) (FR., H.).



¹⁾ Rein isoliert und näher beschrieben erst nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von TROEGER, THOMAS, *J. pr.* [2] **110**, 44, 51.

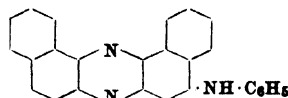
²⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

3-Amino-1,2;7,8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, Naphthindulin („Dinaphthoaposafrarin“) $C_{26}H_{19}ON_3$, Formel I¹⁾. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit salzsauerm α -Naphthylamin und Anilin auf 150° (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 332). Beim Erhitzen von 10-Phenyl-3-anilino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (S. 378) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130–140° (F., H., B. 31, 2487) oder beim Kochen von 10-Phenyl-3-acetamino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (S. 379) mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (KEHRMANN, SUTHERST, B. 32, 942). — Die Salze lösen sich in

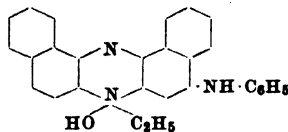


Wasser, Alkohol oder Eisessig mit roter Farbe und roter Fluorescenz (F., H., A. 272, 332; K., S.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün in Rot übergeht (F., H., A. 272, 332; K., S.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200° Naphthindon (Bd. XXIII, S. 472) (F., H., A. 272, 333). — Anhydrobase $C_{26}H_{17}N_3$, Formel II bzw. III. *B.* Beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (F., H., A. 272, 332; K., S.). Dunkelviolette, messingglänzende Blättchen (aus Alkohol-Benzol). F: 248–250° (F., H., A. 272, 332), 253–255° (K., S.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser (F., H., A. 272, 332). — Chlorid $C_{26}H_{18}N_3 \cdot Cl$ (bei 125°). Dunkelrote, grünschimmernde Nadeln (aus Alkohol) (K., S.). — Sulfat. Braunrote Nadeln (F., H., A. 272, 333). — Nitrat $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$ (bei 130°). Grüne Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser (K., S.).

3-Anilino-1,2;7,8-dibenzo-phenazin $C_{26}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt in kleinen Mengen 1 Tl. α -Nitroso- β -naphthylamin (Bd. VII, S. 717) in ein 90–100° warmes Gemisch aus 2 Tln. salzsauerm α -Naphthylamin und 3 Tln. Anilin ein und erhitzt noch 1 Stunde auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 348). — Gelbbraune Nadeln mit grünem Reflex (aus Alkohol). F: 280°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkohol oder Benzol fluorescieren grün. Die Lösung in Eisessig ist blaviolett. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 200° 3-Oxy-1,2;7,8-dibenzo-phenazin.



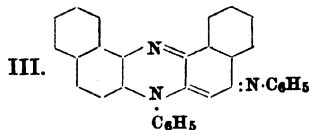
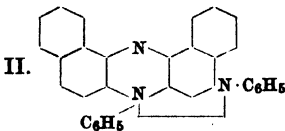
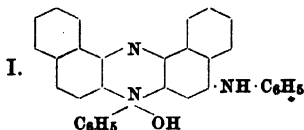
3-Anilino-1,2;7,8-dibenzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-anilino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{28}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von salzsauerm N-Phenyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 210) mit Äthyl- β -naphthylamin in Eisessig auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, B. 31, 2487). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer, in konz. Salzsäure mit violetter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 210° 10-Äthyl-1,2;7,8-dibenzo-phenazon-(3) (Bd. XXIII, S. 472). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Salmiak und alkoh. Ammoniak auf 120–130° entsteht 10-Äthyl-3-amino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (S. 377). — Anhydrobase $C_{28}H_{21}N_3$. Fast schwarze, metallglänzende Prismen (aus Pyridin). F: 254–255°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. — Chlorid $C_{28}H_{22}N_3 \cdot Cl$ (bei 110°). Grünschimmernde Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.



3-Anilino-1,2;7,8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-anilino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-naphthindulin $C_{25}H_{22}ON_3$, Formel I¹⁾ (S. 379). *B.* Beim Erhitzen von salzsauerm N-Phenyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 210) mit Phenyl- β -naphthylamin in Eisessig auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, B. 31, 2486). Beim Erhitzen von 4-Nitroso-[di-naphthyl-(1)-amin] (Bd. XII, S. 1228) mit 2 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsauerm Anilin auf 110–120°, neben 10-Phenyl-3- α -naphthylamino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd (S. 352) (F., H., A. 256, 248; vgl. F., H., A. 262, 241 Anm. 2). Neben 10-Phenyl-3,6-dianilino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (S. 417) und 10-Phenyl-3-amino-6-anilino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (S. 417) beim Erhitzen von 1 Tl. salzsauerm 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 1 Tl. salzsauerm α -Naphthylamin und 10 Tln. Anilin (F., H., A. 272, 331). Entsteht auch beim Erhitzen von 1 Tl. salzsauerm 4-Benzolazo-[di-naphthyl-(1)-amin] mit 2 Tln. Anilin auf 150° (F., H., A. 256, 248; KALLE & Co., D. R. P. 71296; *Frdl.* 3, 344; vgl. F., H., A. 262, 241 Anm. 2). Neben 10-Phenyl-3-anilino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd (S. 350) beim Erhitzen von salzsauerm 4-Amino-[1,1'-azonaphthalin]

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

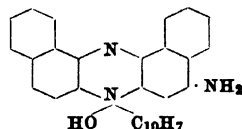
mit 2 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 150—180° (F., H., A. 262, 240). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130—140° Naphthindulin (S. 378) (F., H., B. 31, 2487). Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200° entsteht Naphthindolin (Bd. XXIII, S. 472) (F., H., A. 266, 249). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (F., H., A. 262, 241; K. & Co.). Die Salze färben tannierte



Baumwolle rotviolett (K. & Co.). — Anhydrobase $C_{33}H_{21}N_3$, Formel II bzw. III. B. Aus dem Chlorid beim Behandeln mit Ammoniak in verd. Alkohol (F., H., B. 31, 2487). Bronze-glänzende, violette Blättchen (aus Benzol, Toluol oder Xylol) vom Schmelzpunkt 256°, matt-goldglänzende Nadeln (aus Pyridin) vom Schmelzpunkt 268° (F., H., B. 31, 2487). — Chlorid. Bronze-glänzende Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe (F., H., B. 31, 2487).

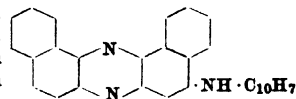
10- α -Naphthyl-3-amino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{30}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid

entsteht neben 10-Naphthyl-3,6-diamino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (S. 417) beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit α -Naphthylamin (A. W. HOFMANN, B. 2, 374, 412; O. FISCHER, HEPP, A. 286, 232; vgl. WIRTH, D. R. P. 40868; *Frdl.* 1, 276; *Schultz*, *Tab.* No. 694). Das Sulfat entsteht beim Behandeln von 10- α -Naphthyl-3,6-diamino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumsulfat mit Natriumnitrit in wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure und Kochen der Diazo-Lösung (F., H., A. 286, 239). — Anhydrobase $C_{30}H_{19}N_3$. Rotbraune Krystalle (aus Benzol). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Methylal; fluoresciert in Alkohol (F., H., A. 286, 233). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 220° Naphthyl-naphthindolin (Bd. XXIII, S. 473) (F., H., A. 286, 234). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen über Grünlichbraun in Rotviolett übergeht (F., H., A. 286, 232).



3- β -Naphthylamino-1,2;7,8-dibenzo-phenazin $C_{30}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Neben wenig symm.-diang.

Naphthazin (Bd. XXIII, S. 325) bei mehrstündigem Kochen von Naphthochinon-(1,2)-imid-(2)-oxim-(1) mit β -Naphthylamin und β -Naphthylamin-hydrochlorid in Alkohol (O. FISCHER, JUNK, B. 26, 184; F., ALBERT, B. 29, 2086). Bei längerem Erhitzen von 3-Amino-1,2;7,8-dibenzo-phenazin (S. 377) mit β -Naphthylamin und β -Naphthylamin-hydrochlorid auf 180° (F., A., B. 29, 2091). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 296° (F., J.; F., A.). Ist teilweise sublimierbar (F., J.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in Nitrobenzol, Anilin, Phenol und siedendem Benzol; löslich in Eisessig mit purpurvioletter Farbe (F., J.). Die Lösungen in Benzoesäureester und Benzol zeigen dunkelgrüne Fluorescenz (F., J.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe (F., J.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr 3-Oxy-1,2;7,8-dibenzo-phenazin und β -Naphthylamin (F., A., B. 29, 2088). — $C_{30}H_{19}N_3 + HCl$. B. Beim Kochen der Base in Xylol mit alkoh. Salzsäure (F., A., B. 29, 2088). Rötlichgelbe Nadeln.



3-Acetamino-1,2;7,8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-acetamino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-naphthindulin $C_{28}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid ent-

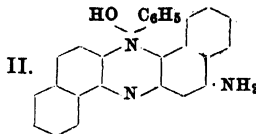
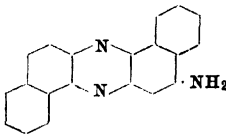
steht neben 9-Phenyl-3-acetamino-1,2;5,6-dibenzo-phenaziniumchlorid (S. 380) bei der Kondensation von N⁹-Phenyl-naphthylendiamin-(1,2) mit salzsaurem 4-Acetaminophen-naphthochinon-(1,2) (Bd. VIII, S. 303) in 95%iger Essigsäure (KERRMANN, SUTHERST, B. 32, 940). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichrot wird. — Chlorid $C_{28}H_{21}ON_3 \cdot Cl$ (bei 150°). Ziegelrote, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit gelblichroter Farbe und orangegelber Fluorescenz. — Dichromat $(C_{28}H_{21}ON_3)_2Cr_2O_7$ (bei 150°). Roter, kristallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{28}H_{21}ON_3 \cdot NO_3$. Ziegelrote Nadeln. Kaum löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{28}H_{21}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 150°). Rote, goldglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

2. 3-Amino-1,2;5,6-dibenzo-phenazin $C_{20}H_{13}N_3$, Formel I.

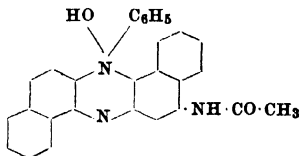
3-Amino-1,2;5,6-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-amino-1,2;5,6-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{26}H_{19}ON_3$, Formel II¹⁾.



B. Das Sulfat entsteht beim Kochen von 9-Phenyl-3-acetamino-1,2;5,6-dibenzo-phenaziniumchlorid (s. u.) mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* 32, 944). — Die Salze liefern beim Kochen mit verd. Mineralsäuren die entsprechenden Salze des 9-Phenyl-3-oxy-1,2;5,6-dibenzo-phenaziniumhydroxyds. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Braungelb wieder in Violettblau übergeht. — Chlorid $C_{26}H_{18}N_3 \cdot Cl$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol mit grünblauer Farbe, ziemlich leicht löslich in Wasser mit violettblauer Farbe. — Sulfat. Dunkelgrüne Nadeln. — Nitrat $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Blaugrüne, kupferglänzende Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in verd. Salpetersäure.

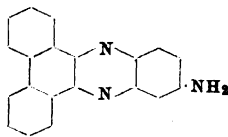
3-Acetamino-1,2;5,6-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-acetamino-1,2;5,6-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{28}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾.

B. Neben 10-Phenyl-3-acetamino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (s. o.) bei der Kondensation von N²-Phenyl-naphthylendiamin-(1,2) mit salzsaurem 4-Acetamino-naphthochinon-(1,2) (Bd. VIII, S. 303) in 95%iger Essigsäure (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* 32, 940, 944). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Dunkelgrün in Rot übergeht. — Chlorid $C_{28}H_{20}ON_3 \cdot Cl$. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit dunkelroter Farbe. — Dichromat $(C_{28}H_{20}ON_3)_2Cr_2O_7$. Violettrotes Pulver. Fast unlöslich in Wasser. — Nitrat. Dunkelrote Nadeln. Fast unlöslich in verd. Salpetersäure.



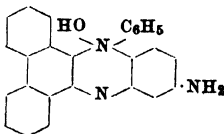
3. 6-Amino-1,2;3,4-dibenzo-phenazin, 6-Amino-[phenanthreno-9'.10':2,3-chinoxalin]²⁾ $C_{20}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus Phenanthrenchinon und 1,2,4-Triaminobenzol in Eisessig (WITT, *B.* 19, 445). Beim Erhitzen von 6-Nitro-1,2;3,4-dibenzo-phenazin mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr auf 170° (HEIM, *B.* 21, 2306). — Braunes Krystallpulver (aus Phenol + Alkohol) (W.), gelbe Nadeln (aus Toluol) (H.). F: 279° (H.). Sublimierbar (W.; H.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser erst in Gelbgrün, dann in Rot übergeht. — Die Salze sind carminrot und sehr schwer löslich.

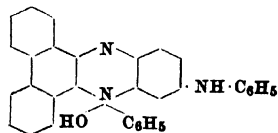


6-Amino-1,2;3,4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-amino-1,2;3,4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-flavindulin $C_{26}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾.

B. Man reduziert 2-Nitro-flavindulin (Bd. XXIII, S. 329) mit Zinnchlorür und wäbrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad, oxydiert das Reaktionsprodukt mit Eisenchlorid und führt das entstandene Zinn-Doppelsalz durch Behandeln mit wäbrig-alkoholischer Salzsäure in das Chlorid über (KEHRMANN, *B.* 33, 400). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 2,3-Diamino-flavindulin (S. 418). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser orangegelb, beim Neutralisieren violett wird. — Chlorid $C_{26}H_{18}N_3 \cdot Cl$. Violettschwarze Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). — Dichromat $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Schwarzgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Schwarzzviolette Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{26}H_{18}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Schwarzblaues Krystallpulver. Unlöslich in Wasser.



6-Anilino-1,2;3,4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-anilino-1,2;3,4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Anilino-flavindulin $C_{28}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{28}H_{22}N_3 \cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln von Flavindulinchlorid (Bd. XXIII, S. 327) mit Anilin in Alkohol bei Luftzutritt (KEHRMANN, HIBY, *B.* 34, 1088; K., WALTY, D. R. P. 97639; *C.* 1898 II, 691; *Frdl.* 5, 364). Entsteht auch beim Erhitzen

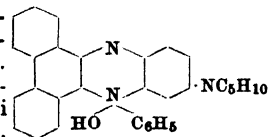


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

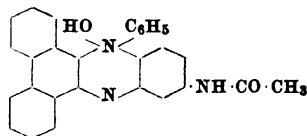
²⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

von 3-Chlor-flavindulin (Bd. XXIII, S. 328) mit Anilin in Alkohol bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (K., H.). Dunkelviolette, kupferglänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Essigsäure mit dunkelblauer Farbe (K., H.; vgl. K., W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht (K., H.; K., W.). Färberisches Verhalten: K., W.

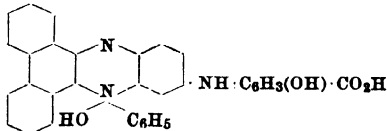
6 - Piperidino - 1.2 ; 3.4 - dibenzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10 - Phenyl - 6 - piperidino - 1.2 ; 3.4 - dibenzo - phenaziniumhydroxyd, 3 - Piperidino - flavindulin $C_{31}H_{27}ON_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht bei längerem Behandeln von Flavindulinchlorid mit Piperidin in verd. Alkohol bei Luftzutritt (KEHRMANN, EICHLER, B. 34, 1211; K., WALT, D.R.P. 97639; C. 1898 II, 691; Frdl. 5, 364). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser zunächst in Orange gelb, dann über Grün in Dunkelblau übergeht (K., Er.; K., W.). — Chlorid $C_{31}H_{26}N_3 \cdot Cl + H_2O$. Kupferglänzende, dunkelblaue Nadeln (aus Wasser und Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit dunkelblauer Farbe (K., Er.; K., W.). Färberisches Verhalten: K., W.; K., Er. — Dichromat $(C_{31}H_{26}N_3)_2Cr_2O_7$. Blaugrüner, kristallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (K., Er.). — Nitrat. Kupferglänzende Nadeln. Schwer löslich (K., Er.).



6 - Acetamino - 1.2 ; 3.4 - dibenzo - phenazin - hydroxyphenylat - (9), 9 - Phenyl - 6 - acetamino - 1.2 ; 3.4 - dibenzo - phenaziniumhydroxyd, 2 - Acetamino - flavindulin $C_{28}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-flavindulin-chlorid (S. 380) mit der 10fachen Menge Acetanhydrid auf dem Wasserbad (KEHRMANN, B. 33, 401). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Orange übergeht. — Chlorid $C_{28}H_{20}ON_3 \cdot Cl$. Braunrote, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol). — Dichromat $(C_{28}H_{20}ON_3)_2Cr_2O_7$. Rotes, kristallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{28}H_{20}ON_3 \cdot NO_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{28}H_{20}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotes, kristallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser.

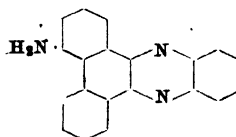


6-[4-Oxy-3-carboxy-anilino]-1.2 ; 3.4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10 - Phenyl - 6 - [4-oxy-3-carboxy-anilino]-1.2 ; 3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{33}H_{23}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von 3-Chlor-flavindulin-chlorid mit 5-Amino-salicylsäure und entwässertem Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad (KEHRMANN, HIBY, B. 34, 1088). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Wasser unter Ausscheidung des Sulfats in Grün übergeht. Liefert mit rauchender Schwefelsäure (10% Anhydridgehalt) eine Sulfonsäure, die auf Aluminium-Beize grünstichig blau, auf Eisen-Beize grün färbt. — Anhydroform. Blaueschwarzes Kristallpulver. In sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich. — Chlorid $C_{33}H_{22}O_3N_3 \cdot Cl$. Violett-schimmernde Nadeln.



4. 3'-Amino-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin]³⁾, 4'-Amino-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]²⁾ $C_{26}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

3' - Amino - [dibenzo - 1'.2':1.2;1''.2'':3.4 - phenazin] - mono-hydroxyphenylat, 9(oder 10) - Phenyl - 3' - amino - [dibenzo - 1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenaziniumhydroxyd], 8(oder 9)-Amino-flavindulin $C_{26}H_{11}ON_3 = (HO)(C_6H_5)N_3C_{20}H_{11} \cdot NH_2$ ¹⁾. B. Man reduziert 8(oder 9)-Nitro-flavindulin (Bd. XXIII, S. 329) mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und oxydiert die erhaltene Leukoverbindung mit Eisenchlorid in verd. Alkohol (KEHRMANN, KIRINA, B. 32, 2635; Kl., K. 32, 183; C. 1900 II, 117; vgl. a. K., EICHLER, B. 34, 1216). — Löst sich in konz. Schwefelsäure schmutzig purpurfarben, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung citronengelb, nach dem Neutralisieren olivbraun (K., Kl.). — Bromid $C_{26}H_{10}N_3 \cdot Br$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit grünbrauner Farbe, löslich in Alkohol mit olivgrüner Farbe (K., Kl.). — Dichromat $(C_{26}H_{10}N_3)_2Cr_2O_7$. Grüner, kristallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (K., Kl.).

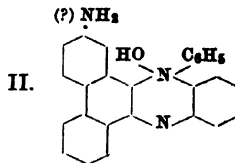
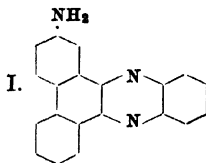


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

²⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

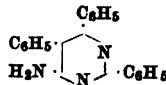
5. **5'-Amino-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin]¹⁾, 2'-Amino-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]¹⁾** $C_{30}H_{13}N_3$, Formel I.

5' (P) - Amino - [dibenzo - 1'.2':1.2;1''.2'':3.4 - phenazin] - hydroxyphenylat - (9), 9-Phenyl-5' (P)-amino-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4 - phenaziniumhydroxyd], 6 (P)-Amino-flavindulin $C_{30}H_{13}ON_3$, Formel II²⁾. B. Das Eisenchlorür-Doppelsalz entsteht bei der Reduktion des Nitrats des 6(?) - Nitro-flavindulins (Bd. XXIII, S. 330)



mit Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung mit Eisenchlorid (KEHRMANN, EICHLER, B. 34, 1214). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Citronengelb und nach dem Neutralisieren in Gelbgrün übergeht. — Chlorid $C_{30}H_{13}N_3 \cdot Cl$. Dunkelgrüne Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichgrüner Farbe. — Bromid. Dunkelgrüne Prismen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichgrüner Farbe. — Dichromat $(C_{30}H_{13}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelolivgrüner, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat $2C_{30}H_{13}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelolivgrüner, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

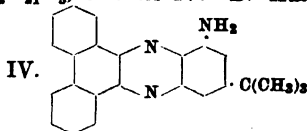
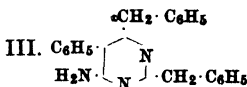
2. **6-Amino-2.4.5-triphenyl-pyrimidin („Kvandiphenylbenzylin“)** $C_{22}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel, s. Bd. XXIV, S. 235.



3. **Amine** $C_{24}H_{21}N_3$.

1. **6 - Amino - 5 - phenyl - 2.4 - dibenzyl - pyrimidin („Kyanbenzylin“)** $C_{24}H_{21}N_3$, Formel III, s. Bd. XXIV, S. 236.

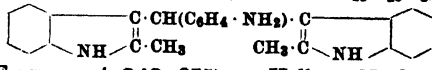
2. **8 - Amino - 6 - tert. - butyl - 1.2; 3.4 - dibenzo-phenazin, 8-Amino-6-tert.-butyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]¹⁾** $C_{24}H_{21}N_3$, Formel IV. B. Aus Phenanthrenchinon und 3.4.5-Tri-amino-1-tert.-butyl-benzol in Eisessig (JEDLIČKA, J. pr. [2] 48, 102). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°.



Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol. Die Salze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe, die auf Wasserzusatz in Hellgelb übergeht.

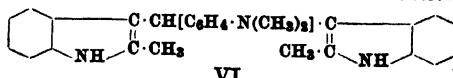
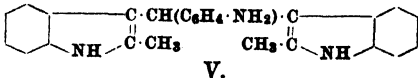
4. **Amine** $C_{25}H_{23}N_3$.

1. **[3-Amino-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[3-Amino-benzal]-bis-[2-methyl-indol]**, [3-Amino-benzal]-bis-methylketol $C_{25}H_{23}N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von [3-Nitro-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischem Ammoniak und Aceton auf dem Wasserbad (E. FISCHER, A. 242, 375). — Hellrosa Niederschlag (aus 20%iger Salzsäure + Ammoniak). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Oxydationsmitteln einen (nicht näher beschriebenen) roten Farbstoff.



2. **[4 - Amino - phenyl] - bis - [2 - methyl - indolyl - (3)] - methan, 3.3' - [4 - Amino - benzal] - bis - [2 - methyl - indol]**, [4 - Amino - benzal] - bis - methylketol $C_{25}H_{23}N_3$, Formel V.

[4 - Dimethylamino - phenyl] - bis - [2 - methyl - indolyl - (3)] - methan, 3.3' - [4 - Dimethylamino - benzal] - bis - [2 - methyl - indol] $C_{27}H_{27}N_3$, Formel VI. B. Bei der Kondensation



von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 2 Mol Methylketol in Aceton-Alkohol bei Gegenwart von wenig 20%iger Salzsäure (FREUND, LEBACH, B. 36, 309; 38, 2643). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 240—242° (F., L., B. 38, 2644). Leicht löslich in Aceton

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

²⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

und Eisessig, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser (F., L., B. 38, 2644). — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in Aceton in Gegenwart alkoh. Salzsäure einen roten Farbstoff.

Hydroxymethylat $C_{28}H_{31}ON_3 = HO(CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5N)_2$. — Jodid $C_{28}H_{30}N_3 \cdot I$. B. Beim Behandeln von 3,3'-[4-Dimethylamino-benzal]-bis-[2-methyl-indol] mit Methyljodid in salzsäurehaltigem Alkohol (FREUND, B. 37, 323; F., LEBACH, B. 38, 2645). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—182° (F.; F., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol; unlöslich in Ligroin und Wasser (F., L.). Liefert bei der Oxydation einen Farbstoff, der rosaviolett anfärbt (F., L.).

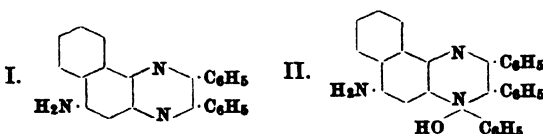
[2-Chlor-4-dimethylamino-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3,3'-[2-Chlor-4-dimethylamino-benzal]-bis-[2-methyl-indol] $C_{27}H_{28}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 1 Mol 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd mit 2 Mol Methylketol in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FREUND, LEBACH, B. 38, 309; 38, 2645). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 236°. Leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Eisessig; sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation einen Farbstoff, der rotetichig violett aufzieht.

[2-Chlor-4-dimethylamino-phenyl]-bis-[1-äthyl-2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3,3'-[2-Chlor-4-dimethylamino-benzal]-bis-[1-äthyl-2-methyl-indol] $C_{31}H_{34}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 1 Mol 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd mit 2 Mol (nicht beschrieben) 1-Äthyl-2-methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (FREUND, B. 37, 323; F., LEBACH, B. 38, 2646). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 219°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Beim Oxydieren bildet sich ein violettblau aufziehender Farbstoff.

15. Monoamine $C_nH_{2n-31}N_3$.

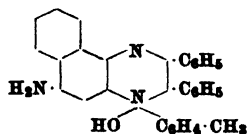
7-Amino-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin $C_{24}H_{17}N_3$, Formel I.

7-Amino-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 7-Amino-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd $C_{29}H_{23}ON_3$, Formel II. — Chlorid $C_{29}H_{23}N_3 \cdot Cl + H_2O$. B. Aus 7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorid (Bd. XXIII, S. 477) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (WITT, SCHMIDT, B. 25, 2003). Scharlachrote Nadeln mit grünem Reflex. Wird bei 150° wasserfrei und färbt sich dabei dunkelrot. Löslich in Wasser und Alkohol mit schwacher grüngelber Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Orange in Rot übergeht. Färbt Wolle, Baumwolle und Seide rosa. — Chloroplatinat $2C_{29}H_{23}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Unlöslich in Wasser.

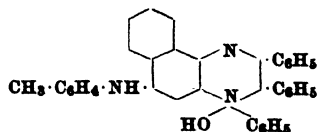


1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorid (Bd. XXIII, S. 477) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (WITT, SCHMIDT, B. 25, 2003). Scharlachrote Nadeln mit grünem Reflex. Wird bei 150° wasserfrei und färbt sich dabei dunkelrot. Löslich in Wasser und Alkohol mit schwacher grüngelber Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Orange in Rot übergeht. Färbt Wolle, Baumwolle und Seide rosa. — Chloroplatinat $2C_{29}H_{23}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Unlöslich in Wasser.

1-p-Tolyl-7-amino-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxalinium-hydroxyd $C_{31}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{31}H_{25}N_3 \cdot Cl + H_2O$. B. Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-7-äthoxy-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorid mit alkoh. Ammoniak auf 130° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (WITT, HELMOLT, B. 27, 2355). Rote Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Fluoresciert in Alkohol mit grüngelber Farbe.

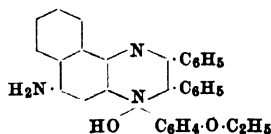


7-p-Toluidino-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 7-p-Toluidino-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd $C_{37}H_{29}ON_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{37}H_{29}N_3 \cdot Cl$. B. Bei längerem Erhitzen von 7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorid mit p-Toluidin im Rohr auf 110—120° (WITT, SCHMIDT, B. 25, 2005). Bronzeglänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol mit fuchsinroter Farbe, schwer in Wasser, unlöslich in verd. Salzsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen in Rotviolett übergeht.



1-[4-Äthoxy-phenyl]-7-amino-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd $C_{32}H_{27}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel.

— Chlorid $C_{32}H_{26}ON_3 \cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-7-äthoxy-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorid beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 120—130° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (WITT, BUNTROCK, *B.* 27, 2362). Rote Nadeln. Verliert bei 150° das Krystallwasser. Löslich in Alkohol und Wasser mit gelbroter Farbe und grüngelber Fluoreszenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün in Rosa übergeht. — Chloroplatinat $2C_{32}H_{26}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle. Unlöslich in Wasser.

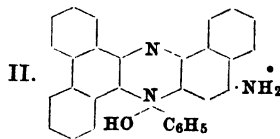
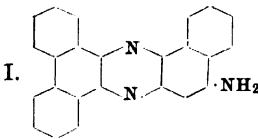


16. Monoamine $C_n H_{2n-33} N_3$.

Amine $C_{24}H_{15}N_3$.

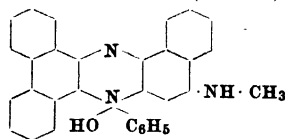
1. 7-Amino-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenazin, 4'-Amino-[(naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9'.10':5.6)-pyrazin]¹⁾ $C_{24}H_{15}N_3$, Formel I.

7-Amino-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-amino-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenaziniumhydroxyd („Phenanthrorosindulin“) $C_{30}H_{21}ON_3$, Formel II²⁾. *B.*

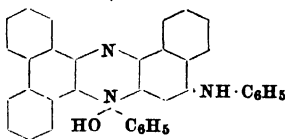


Das Chlorid entsteht aus 9-Phenyl-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenaziniumchlorid beim Behandeln mit Ammoniak und Luft in 80%igem Alkohol und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure (KEHRMANN, WALTY, D. R. P. 97639; *C.* 1898 II, 691; *Frdl.* 5, 364; K., EICHLER, *B.* 34, 1212). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser über Braungelb in Rot übergeht (K., W.; K., E.). Färberisches Verhalten: K., W. — Chlorid $C_{30}H_{20}N_3 \cdot Cl$. Dunkelrote, bronzeglänzende Prismen (aus Alkohol), violette Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigsäure mit roter Farbe (K., W.; K., E.). Die Lösung in Alkohol zeigt schwache dunkelrote Fluoreszenz (K., E.). — Dichromat $(C_{30}H_{20}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelroter, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (K., E.).

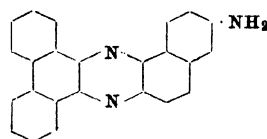
7-Methylamino-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-methylamino-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{31}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel²⁾. — Chlorid. *B.* Aus 9-Phenyl-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenaziniumchlorid und Methylamin in Alkohol unter Durchleiten von Luft (KEHRMANN, WALTY, D. R. P. 97639; *C.* 1898 II, 691; *Frdl.* 5, 364). Messingglänzende Krystalle (aus Wasser und Alkohol).



7-Anilino-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-anilino-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{36}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel²⁾. — Chlorid $C_{36}H_{24}N_3 \cdot Cl$. *B.* Aus 9-Phenyl-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenaziniumchlorid und Anilin in Alkohol unter Zutritt von Luft (KEHRMANN, WALTY, D. R. P. 97639; *C.* 1898 II, 691; *Frdl.* 5, 364; K., EICHLER, *B.* 34, 1213). Kupferglänzende, dunkelviolette Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit violetter Farbe, unlöslich in Wasser (K., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser zunächst grün, dann farblos wird unter Ausscheidung des violett-blauen Sulfats (K., E.; vgl. K., W.). Färberisches Verhalten: K., W.



2. 4''-Amino-tribenzo-1'.2':1''.2'':3.4; 1'''.2''':5.6-phenazin], 6'-Amino-[(naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9'.10':5.6)-pyrazin]¹⁾ $C_{24}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 1.2.6-Triaminonaphthalin mit Phenanthrenchinon in Essigsäure auf dem Wasserbad (LOEWE, *B.* 23, 2546). — Goldglänzende Krystalle (aus Anilin). Sublimierbar. Löslich in Äther mit Fluoreszenz. Löst sich in Salzsäure mit rotbrauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Braun übergeht.



¹⁾ Zur Stollungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

²⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n}N_4$.

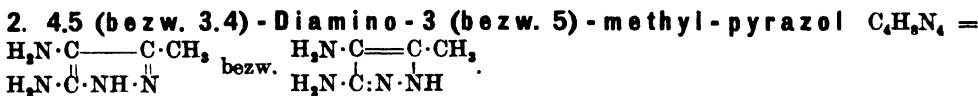
1. Diamine $C_3H_6N_4$.



1-Phenyl-4-amino-5-anilino-pyrazol $C_{15}H_{14}N_4 = \begin{array}{c} H_2N \cdot C \text{---} C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. Diese Konstitution kommt nach MICHAELIS, SCHÄFER, A. 407 [1915], 232 wahrscheinlich der Verbindung $C_{15}H_{14}N_4$ vom Schmelzpunkt 75—77° (s. bei 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol, Syst. No. 3784) zu.

2. **3.5-Diamino-pyrazol** $C_3H_6N_4 = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot NH_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ H_2N \cdot C \cdot NH \cdot N \end{array}$ ist desmotrop mit 3.5-Dimino-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 241.

3.5-Bis-benzalamino-pyrazol $C_{17}H_{14}N_4 = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C \cdot NH \cdot N \end{array}$. B. Aus 3.5-Diamino-pyrazol und Benzaldehyd in alkoh. Lösung (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 52, 46). — Körniger Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 170°.



Aus 1-Phenyl-5-imino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 328) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und kalter konzentrierter Salzsäure (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 110) sowie mit Zinkstaub und kalter verdünnter Salzsäure oder mit heißer Ammoniumsulfid-Lösung (MOHR, J. pr. [2] 79, 39). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 334) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure oder von 1-Phenyl-5-imino-4-[4-sulfo-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 334) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (MR., K., A. 354, 109). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119° (MR., K.). Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und Petroläther (MR., K.). Leicht löslich in verd. Säuren (MR., K.). Löslich in Ammoniak (Mo.). — Reduziert FÉHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte (MR., K.; Mo.). Wird namentlich in feuchtem Zustand an der Luft leicht unter Rotfärbung oxydiert (MR., K.; Mo.). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure bei 0° 2'-Phenyl-5'-methyl-[pyrazolo-3'.4':4.5-(1.2.3-triazol)] (Syst. No. 4187) (MR., K.). Liefert beim Kochen mit Benzil in alkoh. Lösung 5'-Methyl-5.6.2'-triphenyl-[pyrazolo-3'.4':2.3-pyrazin] (Syst. No. 4029) (Mo.). Beim Erhitzen mit Phenanthrenchinon in Eisessig erhält man 2''-Phenyl-5''-methyl-[(phenanthreno-9'.10':2.3)-(pyrazolo-3'.4':5.6)-pyrazin] (Syst. No. 4030) (MR., K.). — $C_{10}H_{12}N_4 + 2HCl$. Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (MR., K.).

1-Phenyl-4-amino-5-piperidino-3-methyl-pyrazol $C_{15}H_{20}N_4 = \begin{array}{c} H_2N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ C_5H_{10}N \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-piperidino-4-benzolazo-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3784) mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (MICHAELIS KLOPSTOCK, A. 354, 114). — Krystalle (aus Wasser oder Ligroin). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in Petroläther und Ligroin. Leicht löslich in verd. Säuren. Stark basisch. — Reduziert FÉHLINGSCHE Lösung in der Kälte.

1-Phenyl-5-piperidino-4-acetamino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{22}ON_4 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \parallel \\ N(C_6H_5) \cdot N \\ \parallel \end{array} C \cdot CH_3$

B. Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser. Löslich in verd. Säuren.

1-Phenyl-4.5-bis-acetamino-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{16}O_2N_4 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \parallel \\ N(C_6H_5) \cdot N \\ \parallel \end{array} C \cdot CH_3$

B. Beim Behandeln von 1-Phenyl-4.5-diamino-3-methyl-pyrazol mit Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 113; MOHR, J. pr. [2] 79, 42). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 233° (M., K.; Mo.). Hygroskopisch (Mo.). Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol und Chloroform, schwer in siedendem Äther (Mo.) und Benzol (M., K.). 1 g löst sich in ca. 37 g siedendem Wasser (Mo.).

1-Phenyl-5-piperidino-4-benzamino-3-methyl-pyrazol $C_{21}H_{24}ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \parallel \\ N(C_6H_5) \cdot N \\ \parallel \end{array} C \cdot CH_3$

B. Beim Schütteln von 1-Phenyl-4-amino-5-piperidino-3-methyl-pyrazol mit Benzoylchlorid und wäßrig-alkoholischem Alkali (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 115). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°.

2. Diamine $C_n H_{2n-2} N_4$.

Diamine $C_4 H_6 N_4$.

1. **2.4-Diamino-pyrimidin** $C_4 H_6 N_4 = HC \begin{array}{c} \langle C(NH_2):N \\ \text{CH} \text{---} N \rangle \end{array} C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 2.4-Diimino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 316.

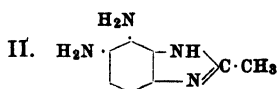
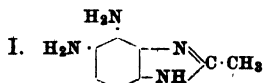
2. **4.5-Diamino-pyrimidin** $C_4 H_6 N_4 = H_2 N \cdot C \begin{array}{c} \langle C(NH_2) \cdot N \\ \text{CH} = N \rangle \end{array} CH$ ist desmotrop mit 4.5-Diimino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 324.

3. **4.6-Diamino-pyrimidin** $C_4 H_6 N_4 = HC \begin{array}{c} \langle C(NH_2) \cdot N \\ C(NH_2):N \rangle \end{array} CH$ ist desmotrop mit 4.6-Diimino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 324.

3. Diamine $C_n H_{2n-6} N_4$.

1. Diamine $C_8 H_{10} N_4$.

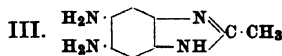
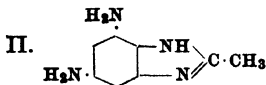
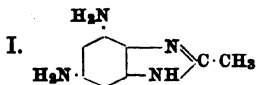
1. **4.5 (bezw. 6.7) - Diamino - 2 - methyl - benzimidazol** $C_8 H_{10} N_4$, Formel I bzw. II. Vgl. a. No. 3.



4.5 (bezw. 6.7)-Bis-acetamino-2-methyl-benzimidazol $C_{12}H_{14}O_2N_4 =$
 $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2 C_6H_4 \begin{array}{c} \langle N \\ \text{NH} \rangle \end{array} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen der nachfolgenden Verbindung in verd. Salzsäure (NIETZKI, SCHMIDT, B. 22, 1651). — Nadeln (aus Wasser). F: 176°. — Liefert beim Eindampfen mit verd. Schwefelsäure die Verbindung $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \langle N \\ \text{NH} \rangle \end{array} C_6H_4 \begin{array}{c} \langle N \\ \text{NH} \rangle \end{array} C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4023). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid die nachfolgende Verbindung zurück. — Pikrat $C_{12}H_{14}O_4N_4 + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln.

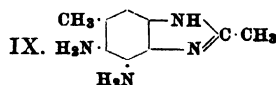
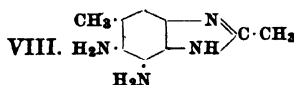
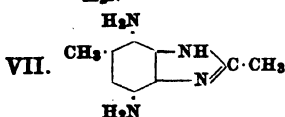
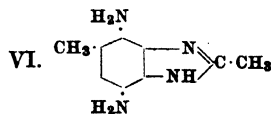
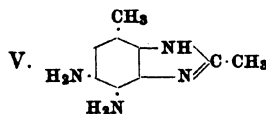
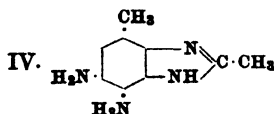
1-Acetyl-4.5 (oder 6.7) - bis - acetamino - 2 - methyl - benzimidazol $C_{14}H_{16}O_3N_4 =$
 $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2 C_6H_4 \begin{array}{c} \langle N \\ \text{N}(\text{CO} \cdot CH_3) \rangle \end{array} C \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Sulfat des 1.2.3.4-Tetraamino-benzols beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, SCHMIDT, B. 22, 1650). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Alkohol). F: 260°. — Wird beim Auflösen in verd. Säuren in die vorangehende Verbindung übergeführt.

2. **4.6 (bezw. 5.7) - Diamino - 2 - methyl - benzimidazol** $C_8H_{10}N_4$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.3.5-Tetrakis-acetamino-benzol mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 30, 541). — $C_8H_{10}N_4 + H_2SO_4$. Krystalle.



3. **4.5 (bezw. 6.7) - Diamino-2-methyl-benzimidazol** oder **5.6 - Diamino-2-methyl-benzimidazol** $C_8H_{10}N_4$, Formel I bezw. II unter No. 1 oder Formel III. *B.* Beim Behandeln von 4(oder 6)-Nitro-5-amino-2-methyl-benzimidazol (S. 322) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 333). — Oxydiert sich sofort an der Luft. — $C_8H_{10}N_4 + 2HCl$. Blätter. — Pikrat. Gelbe Nadeln.

2. **6.7 (bezw. 4.5) - Diamino-2.4 (bezw. 2.7) - dimethyl - benzimidazol** oder **4.7 - Diamino-2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol** oder **6.7 (bezw. 4.5) - Diamino-2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol** $C_9H_{12}N_4$, Formel IV bezw. V oder VI bezw. VII oder VIII bezw. IX.



Diacetylderivat $C_{13}H_{16}O_2N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H(CH_3) \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} = C \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der nachfolgenden Verbindung mit verd. Salzsäure (NIETZKI, RÖSEL, *B.* 23, 3219). — Blättchen. *F.*: 282°. Sehr leicht löslich. — Pikrat $C_{13}H_{16}O_2N_4 + C_6H_5O_7N_3$.

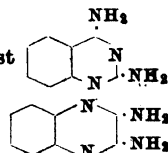
Triacetylderivat $C_{15}H_{18}O_3N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H(CH_3) \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} = C \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Sulfat des 2.3.4.5-Tetraamino-toluols beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, RÖSEL, *B.* 23, 3219). — Nadeln mit 1 H_2O . *F.*: 305°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Auflösen in verd. Salzsäure die vorangehende Verbindung.

4. Diamine $C_nH_{2n-8}N_4$.

1. Diamine $C_8H_8N_4$.

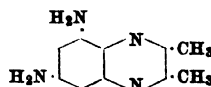
1. **2.4 - Diamino - chinazolin** $C_8H_8N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Diimino-tetrahydrochinazolin, Bd. XXIV, S. 375.

2. **2.3 - Diamino - chinoxalin** $C_8H_8N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.3-Diimino-tetrahydrochinoxalin, Bd. XXIV, S. 381.

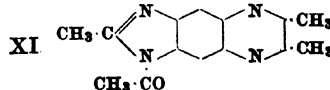
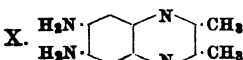


2. Diamine $C_{10}H_{12}N_4$.

1. **5.7 - Diamino - 2.3 - dimethyl - chinoxalin** $C_{10}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Diacetyl auf 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 30, 541). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 228°. — Hydrochlorid. Dunkelrote Nadeln.



2. **6.7 - Diamino - 2.3 - dimethyl - chinoxalin** $C_{10}H_{12}N_4$, Formel X. *B.* Beim Behandeln einer kalten, wäßrigen Lösung von salzsäurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol mit Natriumacetat und Diacetyl (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 443). — Orangegelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), gelbe Blättchen mit 1 $C_2H_5 \cdot OH$

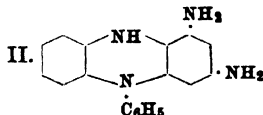
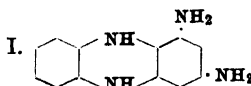


(aus Alkohol). Sublimiert bei 130—140° unter teilweiser Zersetzung. Löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe. — Wird durch Acetanhydrid in eine Verbindung der Formel XI (S. 387) (Syst. No. 4024) übergeführt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen erst rot, dann orange.

5. Diamine $C_nH_{2n-12}N_4$.

1.3-Diamino-9.10-dihydro-phenazin $C_{13}H_{12}N_4$, Formel I.

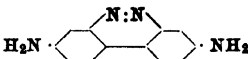
10-Phenyl-1.3-diamino-9.10-dihydro-phenazin, Leukoisophaenosafranin $C_{18}H_{16}N_4$, Formel II. — Chlorostannat. B. Bei der Reduktion von N-Phenyl-N'-pikryl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 18) mit einem Überschuß von Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, KRAMER, B. 33, 3075). Beim Erwärmen von 10-Phenyl-1.3-dinitro-9.10-dihydro-phenazin (Bd. XXIII, S. 211) mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (K., B. 32, 2609). Gelbe Krystalle. Gibt nach Entfernung des Zinns bei der Oxydation mit Luft Isophaenosafranin (S. 389) (K.). Geht in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Ammoniak oder Anilin leicht in Aposafrafin (S. 333) über (K., KR.).



6. Diamine $C_nH_{2n-14}N_4$.

1. Diamine $C_{12}H_{10}N_4$.

1. 2.7-Diamino-phenazon $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.2'-Dinitro-benzidin bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung oder besser mit Natriumamalgam in Methanol (TÄUBER, B. 24, 3087) oder bei der elektrolytischen Reduktion in fast siedender, alkoholischer, Natriumacetat enthaltender Lösung an einer Nickelkathode (ULLMANN, DIETERLE, B. 37, 28). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Xylol), dunkelrote Prismen mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Verliert über konz. Schwefelsäure allmählich $1H_2O$, den Rest bei kurzem Erhitzen auf 100° (T.). Beginnt bei 260° sich zu zersetzen; F: 267° (T.), 265° (U., D.). Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Chloroform, leicht in Alkohol (T.). Die Lösung in Alkohol ist gelbrot (U., D.). Löst sich in einer möglichst geringen Menge verd. Salzsäure mit grünlichgrauer, in einer größeren Menge mit rotvioletter Farbe (T.). Löslich in konz. Säuren mit gelbroter, in Eisessig mit rotvioletter Farbe (U., D.). — Färbt tannierte Baumwolle grünlichgrau (T.). Überführung in einen roten Baumwollfarbstoff durch Diazotieren und Kuppeln mit Naphthionsäure: FICHTER, D., C. 1904 I, 1614.



2.7-Bis-dimethylamino-phenazon $C_{16}H_{18}N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot N : (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot N$. B. Bei der elektrolytischen Reduktion von N.N.N'.N'-Tetramethyl-2.2'-dinitro-benzidin in siedender, alkoholischer, Natriumacetat enthaltender Lösung an einer Nickelkathode (ULLMANN, DIETERLE, B. 37, 31). Aus 2.7-Bis-dimethylamino-phenazon-9-oxyd bei der elektrolytischen Reduktion sowie beim Behandeln mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (U., D.). — Rote Nadeln (aus Xylol). F: 276°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Lösungen sind gelbrot. Löslich in konz. Säuren mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Dunkelblau übergeht, in Eisessig mit schmutzig grüner Farbe. — $C_{16}H_{18}N_4 + HCl$. Schwarzblaue Krystalle. F: 236°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform mit grüner Farbe. — Nitrat. Dunkelblaue Krystalle. F: 238°.

2.7-Bis-dimethylamino-phenazon-9-oxyd $C_{16}H_{18}ON_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot N : O (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot N$ ¹⁾. B.

Beim Kochen von N.N.N'.N'-Tetramethyl-2.2'-dinitro-benzidin mit wäßrig-alkoholischer Natriumsulfid-Lösung (ULLMANN, DIETERLE, B. 37, 30). — Carminrote Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Unlöslich in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, in Benzol und Alkohol in der Wärme mit gelbroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in Eisessig mit violetter Farbe.

¹⁾ Vgl. zu dieser Formulierung Bd. XVI, S. 620.

2.7-Bis-diäthylamino-phenazon $C_{20}H_{26}N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3 \cdot N$
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3 \cdot N$. B. Bei der elektrolytischen Reduktion von N.N.N'.N-Tetraäthyl-2.2'-dinitro-benzidin in siedender, alkoholischer, Natriumacetat enthaltender Lösung an einer Nickelkathode (ULLMANN, DIETERLE, B. 37, 34). — Dunkle Krystalle (aus Benzol). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit gelbroter Farbe, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Eisessig mit grüner, in konz. Mineralsäuren mit gelber, beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergehender Farbe.

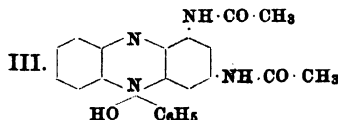
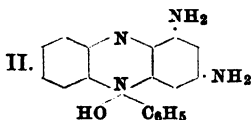
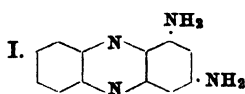
2.7-Bis-benzalamino-phenazon $C_{26}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_3 \cdot N$
 $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_3 \cdot N$. Gelbe Blättchen (aus Xylol). F: 210° (FICHTER, DIETERLE, C. 1904 I, 1614).

2.7-Bis-furfurylidenamino-phenazon $C_{22}H_{14}O_2N_4 = OC_4H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_3 \cdot N$
 $OC_4H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_3 \cdot N$. Gelbbraune Blättchen. F: 207° (FICHTER, DIETERLE, C. 1904 I, 1614).

2. 1.3-Diamino-phenazin $C_{12}H_{10}N_4$, Formel I (s. u.).

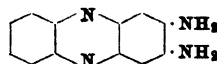
1.3-Diamino-phenazin-hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-1.3-diamino-phenaziniumhydroxyd, Isophenosafranin $C_{18}H_{16}ON_4$, Formel II (s. u.). B. Das Chlorid entsteht bei der Reduktion von N-Phenyl-N'-pikryl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 18) mit der berechneten Menge Zinnchlorür in wäbrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, KRAMER, B. 33, 3075). Bei der Oxydation von Leukoisophenosafranin (S. 388) mit Luft (KE., B. 32, 2609). — Löslich in Äther mit gelbroter Farbe (KE.). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Isosafraninon (S. 432) über (KE., KR.). — Chlorid $C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl$. Grünschwarze Nadeln oder Prismen (aus sehr verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit bläulichgrüner Farbe (KE.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich orangegelb und wird auf Zusatz von Wasser rot, bei starkem Verdünnen blaugrün (KE.). — Dichromat $(C_{18}H_{15}N_4 \cdot O)_2Cr_2O_5$. Dunkelolivgrüner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (KE.). — Nitrat $C_{18}H_{15}N_4 \cdot NO_3$. Grünschwarze Nadeln. Schwer löslich in Wasser (KE.). — Chloroplatinat $2C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Graugrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser (KE.).

3 (oder 1) - Amino - 1 (oder 3) - acetamino - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-3(oder 1)-amino-1(oder 3)-acetamino-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-isophenosafranin $C_{20}H_{18}O_2N_4 = (HO)(C_6H_5)N_2C_{12}H_8(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. — Chlorid $C_{20}H_{17}ON_4 \cdot Cl$. B. Bei kurzem Kochen des Zinndoppelsalzes des Leukoisophenosafranins mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid in wäbrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, KRAMER, B. 33, 3077). Violettbraune bronzegänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Violett übergeht. Liefert bei kurzem Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure Isophenosafranin. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{17}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelrote Krystalle. Unlöslich in Wasser.



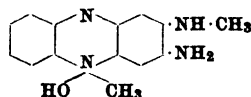
1.3-Bis-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-1.3-bis-acetamino-phenaziniumhydroxyd, N.N'-Diacetyl-isophenosafranin $C_{22}H_{20}O_2N_4$, Formel III. — Chlorid $C_{22}H_{19}O_2N_4 \cdot Cl$. B. Beim Erwärmen des Chlorids der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KE., KR., B. 33, 3078). Bronzegänzende Nadelchen. Leicht löslich in Wasser mit bräunlicher Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Rot übergeht. Liefert bei kurzem Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure Isophenosafranin. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{19}O_2N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser.

3. 2.3-Diamino-phenazin $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von o-Phenylendiamin in schwach salzsaurer oder besser essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid, neben geringen Mengen

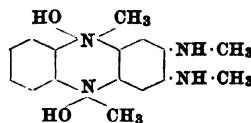


2-Oxy-3-amino-phenazin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **22**, 356; ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4304; vgl. GRIESS, *J. pr.* [2] **3**, 144; SALKOWSKI, *A.* **173**, 60). Entsteht neben 2,2'-Diamino-azobenzol beim Behandeln von o-Phenylendiamin in äther. Lösung mit Silberoxyd oder Bleidioxyd und Erwärmen der gelben, o-Chinondiimid enthaltenden Reaktions-Lösung (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **38**, 2348). 2,3-Diamino-phenazin erhält man auch beim Kochen der Silbernitrat-Verbindung des o-Phenylendiamins mit Wasser (W., *Pr.*, *B.* **38**, 2352). Bei vorsichtiger Oxydation von o-Phenylendiamin mit Natriumperoxyd in schwach salzsaurer Lösung (O. F., TROST, *B.* **26**, 3084). 2,3-Diamino-phenazin entsteht auch aus o-Phenylendiamin beim Erwärmen mit o-Chinon-dioxim in essigsaurer Lösung (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 38), beim Erhitzen mit 1-Nitroso-naphthol-(2) in Essigsäure + Salzsäure, neben 1,2-Benzo-phenazin (U., HEISLER, *B.* **42**, 4263), beim Kochen mit 3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1,4) in Alkohol, neben 3-Oxy-1,2-benzo-phenazin (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* **28**, 346, 349), beim Verreiben mit Jodcyan (F., HEPP, *B.* **23**, 844; vgl. HÜBNER, *B.* **9**, 778; **10**, 1715) sowie beim Kochen des salzsauren Salzes mit 4-Amino-azobenzol und 75%iger Essigsäure (F., HEPP, *B.* **23**, 2788). — Braungelbe Nadeln. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Blättchen (F., HEPP, *B.* **22**, 356). Läßt sich aus äther. Lösung mit Wasser vollständig ausschütteln (W., *Pr.*, *B.* **38**, 2349). Die Lösungen in Alkohol und Benzol fluorescieren grüngelb, die alkoh. Lösungen der Salze fluorescieren dunkelorangetrot (F., HEPP, *B.* **22**, 357). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 2-Amino-phenazin und geringe Mengen Phenazin (F., HEPP, *B.* **22**, 357). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° 2,3-Dioxy-phenazin (F., HEPP, *B.* **23**, 843). Kondensiert sich mit Benzil in Alkohol + Eisessig zu 2,3-Diphenyl-[chinoxalino-2'.3':6.7-chinoxalin] (Syst. No. 4034) (F., HEPP, *B.* **23**, 842). Beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin auf 200—210° entsteht Fluorindin (Syst. No. 4030) (F., HEPP, *B.* **23**, 2791). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser orangerot (F., HEPP, *B.* **22**, 357). — $C_{12}H_{10}N_4 + HCl + 3H_2O$. Rubinrote Nadeln (F., HEPP, *B.* **23**, 841). — $2C_{12}H_{10}N_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Rote Nadeln (WIESINGER, *A.* **224**, 356; vgl. F., HEPP, *B.* **23**, 842).

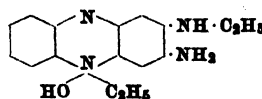
3-Amino-2-methylamino-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-3-amino-2-methylamino-phenaziniumhydroxyd $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid-hydrochlorid $C_{14}H_{18}N_4 \cdot Cl + HCl + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von N-Methyl-o-phenylendiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid (O. FISCHER, HEILER, *B.* **26**, 380). Grünglänzende Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure). Löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe (F., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rosa (F., H.). Beim Behandeln mit verd. Natronlauge entsteht ein rotes Pulver (Anhydrid der freien Base, $C_{14}H_{16}ON_4$?) (F., H.). Liefert beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid und Benzoesäure auf 260° N-Methyl-fluorindin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{C}_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}_6H_4$ (Syst. No. 4030) (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1253).



2,3-Bis-methylamino-phenazin-bis-hydroxymethylat $C_{16}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dichlorid (s. u.) entsteht beim Behandeln einer konzentriert salzsauren Lösung von N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin mit Eisenchlorid; man zerlegt es mit konz. Alkali (O. FISCHER, *B.* **34**, 938; **37**, 553). — Die Base wurde nicht rein erhalten. Braungelb; leicht zersetzlich (F., *B.* **37**, 553). — Das Dichlorid liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Methylamin und eine Verbindung $C_{15}H_{19}N_3$ (Krystalle; *F.*: 118°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Ligroin; empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit) (F., *B.* **37**, 554). — Dichlorid $C_{16}H_{20}N_4Cl_2 + 2H_2O$. Grünschildernde Blättchen (aus verd. Alkohol). Verliert bei 130° Wasser und Salzsäure (F., *B.* **37**, 553). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol mit roter Farbe (F., *B.* **34**, 938). — Dinitrat $C_{16}H_{20}N_4(NO_3)_2$. Grüne Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwerer löslich als das Dichlorid (F., *B.* **37**, 553). — Verbindung mit Quecksilberchlorid $HgC_{16}H_{20}N_4Cl_2$. Grünschimierende Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (F., *B.* **37**, 554).

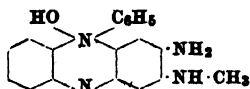


3-Amino-2-äthylamino-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-2-äthylamino-phenaziniumhydroxyd $C_{16}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von N-Äthyl-o-phenylendiamin in wäbr. Lösung mit Eisenchlorid; man zerlegt es mit Natronlauge (KEHRMANN, *A.* **290**, 273). — Braunes Öl. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heißem. Zieht begierig Kohlendioxyd an. Die Lösungen schmecken bitter. — Chlorid $C_{16}H_{20}N_4 \cdot Cl$. Rotbraune Nadeln (aus Wasser). — Carbonat $(C_{16}H_{20}N_4)_2CO_3$. Braune Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe.



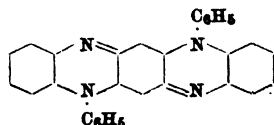
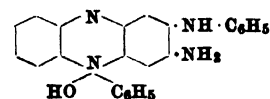
2-Amino-8-methylamino-phenasin-hydroxyphenylat (9), 9-Phenyl-2-amino-3-methylamino-phenasiniumhydroxyd, 2-Methylamino-aposafranin $C_{18}H_{19}ON_4$, s. nebenstehende Formel.

B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Aposafranin mit Methylamin und salzsaurem Methylamin in Alkohol auf 100° und Behandeln der wäbr. Lösung des entstandenen Chlorids mit Kaliumbromid (O. FISCHER, GIESEN, *B.* 30, 2490). — Die Lösungsfarbe der Base bzw. Anhydrobase ist gelb und wird durch Zusatz von Essigsäure kaum geändert. Die Salze sind in Wasser meist leicht löslich mit orangeroter Farbe; durch konz. Salzsäure werden die Lösungen fuchsinrot; die alkoh. Lösungen der Salze fluorescieren schwach braun. — Bromid $C_{18}H_{17}N_4 \cdot Br$. Braune Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). — Jodid. Brauner Niederschlag. Schwer löslich.



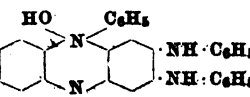
3-Amino-2-anilino-phenasin-hydroxyphenylat (10), 10-Phenyl-3-amino-2-anilino-phenasiniumhydroxyd, 2-Anilino-aposafranin $C_{24}H_{25}ON_4$, s. nebenstehende Formel.

B. Neben geringen Mengen N-[2-Anilino-phenyl]-2-anilino-aposafranin (S. 393) beim Zufügen von Eisenchlorid-Lösung zu einer Lösung von 2-Amino-diphenylamin in salzsäurehaltigem 50%igem Alkohol (KEHRMANN, MESSINGER, *J. pr.* [2] 46, 568; O. FISCHER, HEILER, *B.* 26, 381; F., DISCHINGER, *B.* 29, 1603, 1606; vgl. SCHÖPFF, *B.* 23, 1843). Neben Rosindon beim Kochen von 3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1.4) mit überschüssigem 2-Amino-diphenylamin in Alkohol (KE., MASCONI, *B.* 28, 350). Neben geringen Mengen N-Phenyl-2-anilino-aposafranin (s. u.) beim Erhitzen von salzsaurem Aposafranin (S. 334) mit Anilin auf dem Wasserbad (F., HEPP, *A.* 286, 189; *B.* 28, 2288; 29, 364, 365; KE., *B.* 28, 1713). Entsteht aus 2-Anilino-phenosafranin (S. 421) beim Behandeln mit Natriumnitrit in wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure und Kochen der entstandenen Diazoniumsalz-Lösung (F., HEPP, *B.* 33, 1503). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgendem Kochen mit Bleidioxyd Aposafranin (F., HEPP, *B.* 28, 2288). Gibt beim Erhitzen mit wäbrig-alkoholischer Baryt-Lösung auf 140—145° (F., HEPP, *A.* 286, 193; vgl. *B.* 29, 364) sowie bei 3-stdg. Erhitzen mit wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure im Rohr auf 160° und nachfolgendem Behandeln mit Natronlauge (F., HEILER, *B.* 26, 382; F., DISCHINGER, *B.* 29, 1604) 2-Anilino-aposafranin (S. 431), während bei längerem Erhitzen mit wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure (F., HEIL.; F., DISCH.) oder beim Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig unter Druck auf 160—170° (F., HEPP, *A.* 286, 192; vgl. *B.* 29, 364) 2-Oxy-aposafranin (Bd. XXIII, S. 499) entsteht. Beim Erhitzen mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin und Benzoesäure erhält man N,N'-Diphenyl-fluorindin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4030) (KE., BÜRGIN, *B.* 29, 1252, 1821; vgl. F., HEPP, *B.* 28, 300) und ein isomeres Diphenyl-fluorindin (Syst. No. 4030) (KE., B., *B.* 29, 1820; KE., DURET, *B.* 31, 2442). — Anhydrobase $C_{24}H_{23}N_4$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) durch Versetzen der siedenden gesättigten alkoholischen Lösung mit Ammoniak (KEHRMANN, MESSINGER, *J. pr.* [2] 46, 568; vgl. O. FISCHER, HEILER, *B.* 26, 381). Braunrote Blätter (aus Alkohol oder Benzol), bläulichschimmernde Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 189—190° (KE., M.; KE., *B.* 28, 1715), bei langsamem Erhitzen bei 203—204° (F., DISCHINGER, *B.* 29, 1602; KE., BÜRGIN, *B.* 29, 1821). Unlöslich in Wasser (F., HEIL.), schwer löslich in kaltem Alkohol (KE., MESS.), Äther und Ligroin (F., DISCH.), löslich in Alkohol, Benzol (F., HEIL.) und Eisessig (KE., MESS.) mit gelbroter bzw. brauner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (KE., MESS.; F., HEIL.). — Chlorid $C_{24}H_{23}N_4 \cdot Cl$. Metallglänzende grüne Nadeln (aus Alkohol) (KE., MESS.) oder Blättchen (aus wäbrig-alkoholischer Salzsäure) (F., HEIL.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit roter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Violetttöte übergeht (KE., MESS.). — Jodid $C_{24}H_{23}N_4 \cdot I$. Grünschim mernde Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol (KE., MASCONI, *B.* 28, 350). — Nitrat $C_{24}H_{23}N_4 \cdot NO_3$. Grüne Spieße (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (F., HEPP, *A.* 286, 190; vgl. *B.* 29, 364). — Chloraurat $C_{24}H_{23}N_4 \cdot Cl + AuCl_3$. Grünschim mernde Nadeln; Prismen (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (F., HEPP, *A.* 286, 190; vgl. *B.* 29, 365). — Chloroplatinat. Dunkelgrünschim mernde Spieße. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (F., HEPP, *A.* 286, 190). — Carbonat $(C_{24}H_{23}N_4)_2CO_3$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung des Anhydrids (s. o.) in wasserhaltigem Äther (KE., *A.* 290, 272). Grün glänzende, dunkelbraune Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser mit blutroter Farbe. Beim Kochen mit Wasser wird das Anhydrid zurückgebildet.



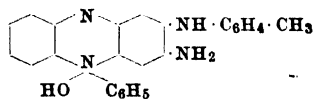
2.3-Dianilino-phenasin-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-

2.3-dianilino-phenasiniumhydroxyd, N-Phenyl-2-anilino-aposafranin $C_{30}H_{31}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Azophenin (Bd. XIV,

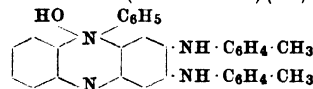


S. 140) mit konz. Salzsäure auf 160° (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 261; 262, 259; B. 28, 2288; 29, 368). In geringer Menge neben Aposafranin beim Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit salzsaurem Anilin und Anilinwasser unter Druck auf 160—170° (BARBIER, SISLEY, Bl. [4] 1, 471; A. ch. [8] 13, 136, 139; vgl. F., H., B. 28, 2288; 29, 368; KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, B. 56 [1923], 2395). Neben N-Phenyl-aposafranin (S. 335) beim Behandeln des Eisenchlorid-Doppelsalzes des N-Phenyl-phenaziniumhydroxyds (Bd. XXIII, S. 225) mit Anilin in Alkohol (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, B. 30, 2626; SCH., JK. 29, 551). N-Phenyl-2-anilino-aposafranin entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Aposafranin mit Anilin auf 150—160° (F., H., A. 286, 194; vgl. B. 28, 2288; 29, 364). Beim Behandeln von N³-Phenyl-2-anilino-phenosafranin (S. 422) mit Natriumnitrit in 92%igem Alkohol + konz. Schwefelsäure und Kochen der entstandenen Diazoniumsalz-Lösung (F., H., A. 262, 257; vgl. B. 29, 368). — N-Phenyl-2-anilino-aposafranin geht beim Erhitzen für sich oder besser beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd und Nitrobenzol in N,N'-Diphenyl-fluorindin (Syst. No. 4030) über (F., H., B. 28, 300). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig + 20% Salzsäure oder mit Eisessig + verd. Schwefelsäure auf 190—200° 2-Oxy-aposafranon (Bd. XXIII, S. 499), 2-Anilino-aposafranon (S. 431) und eine (nicht näher beschriebene) fluorindinartige Verbindung (F., H., A. 266, 250; vgl. B. 33, 1500). — Anhydrobase C₃₀H₂₂N₄. Bläulichschimmernde rote Tafeln (aus Benzol + Methanol). F: 230—231° (O. FISCHER, HEPP, A. 262, 258; 286, 194). Leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Methanol, fast unlöslich in Ligroin (F., H., A. 262, 258), löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe (F., H., A. 256, 262). Löst sich in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure mit blauer, in verd. Mineralsäuren mit blauvioletter, in Essigsäure mit fast roter Farbe (F., H., A. 262, 258). — Chlorid C₃₀H₂₂N₄·Cl. Grünglänzende Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit fuchsinroter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, B. 30, 2626). — Nitrat C₃₀H₂₂N₄·NO₃. Grünlichschimmernde Prismen (F., H., B. 29, 368).

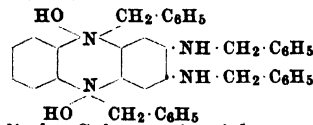
3-Amino-2-p-toluidino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-2-p-toluidino-phenaziniumhydroxyd, 2-p-Toluidino-aposafranin C₂₅H₂₂ON₄, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von salzsaurem Aposafranin (S. 334) mit p-Toluidin auf dem Wasserbad (KEHRMANN, B. 28, 1716; vgl. O. FISCHER, HEPP, B. 29, 365). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf 160° bis 170° 2-Oxy-aposafranon (KE.). — Anhydrobase C₂₅H₂₀N₄. Blauschimmernde, rotbraune Prismen (aus Alkohol + Benzol oder Äther). F: 219—220° (K.), 218° (F., H.). Ziemlich schwer löslich in Äther; die Lösungen sind gelbrot (K.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (K.). — Chlorid C₂₅H₂₁N₄·Cl. Messingglänzende Prismen (aus Alkohol) (K.).



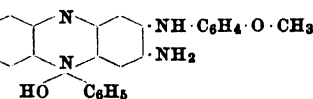
2.3-Di-p-toluidino-phenazin-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-2.3-di-p-toluidino-phenaziniumhydroxyd, N-p-Tolyl-2-p-toluidino-aposafranin C₃₂H₂₈ON₄, s. nebenstehende Formel. B. Neben 2-p-Toluidino-aposafranin beim Erhitzen von salzsaurem Aposafranin mit p-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, B. 29, 365). — Anhydrobase C₃₂H₂₆N₄. Grünlich schimmernde Blättchen. F: 238—240°.



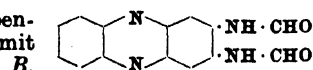
2.3-Bis-benzylamino-phenazin-bis-hydroxybenzylat C₄₀H₃₈O₂N₄, s. nebenstehende Formel. — Dichlorid C₄₀H₃₆N₄Cl₂. B. Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von N,N'-Di-benzyl-o-phenyldiamin mit Eisenchlorid (O. FISCHER, VEIEL, B. 38, 325). Messingglänzende Prismen mit 2H₂O (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 100—110°. Die Lösung in wäbrig-alkoholischer Salzsäure ist violettrot.



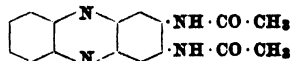
3-Amino-2-p-anisidino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-2-p-anisidino-phenaziniumhydroxyd, 2-p-Anisidino-aposafranin C₂₅H₂₂O₂N₄, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von salzsaurem Aposafranin mit p-Anisidin und salzsaurem p-Anisidin in Alkohol (O. FISCHER, GIESEN, B. 30, 2490). — Anhydrobase C₂₅H₂₀ON₄. B. Beim Behandeln der heißen alkoh. Lösung des Chlorids mit Natronlauge (F., G.). Grüne Krystalle (aus Alkohol). Die Lösungen sind braun. — Chlorid C₂₅H₂₁ON₄·Cl. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). Löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Rot übergeht.



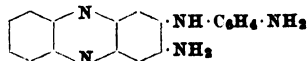
2.3-Bis-formamino-phenazin C₁₄H₁₀O₂N₄, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2.3-Diamino-phenazin mit konz. Ameisensäure und Natriumformiat (O. FISCHER, HEPP, B. 23, 842). — Rotgelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser.



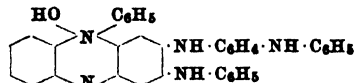
2.3 - Bis - acetamino - phenazin $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Diamino-phenazin mit Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, HEPP, *B.* 22, 357). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 200° und schmilzt gegen 270°. Sehr schwer löslich.



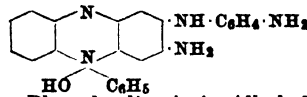
2-Amino-3-[2-amino-anilino]-phenazin $C_{18}H_{14}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem 1.5-Diamino-2.4-bis-[2-amino-anilino]-benzol mit Luft oder besser mit Eisenchlorid oder Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung (NIETZKI, SLABOSZEWICZ, *B.* 34, 3730). — Braunes Krystallpulver. Beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure entsteht Fluorindin (Syst. No. 4030). — $C_{18}H_{14}N_6 + 2HCl$. Ziegelrote Nadeln.



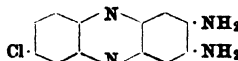
3-Anilino-2-[2-anilino-anilino]-phenazin-hydroxyphenylat-(9), **9-Phenyl-3-anilino-2-[2-anilino-anilino]-phenaziniumhydroxyd**, **N-[2-Anilino-phenyl]-2-anilino-aposafranin** $C_{28}H_{20}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 2-Anilino-aposafranin beim Behandeln von 2-Amino-diphenylamin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure mit Eisenchlorid-Lösung (O. FISCHER, DISCHINGER, *B.* 29, 1606). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 160—170° 2-Oxy-aposafranon (Bd. XXIII, S. 499). Beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin und dessen Hydrochlorid auf 200—210° bildet sich ein Fluorindinfarbstoff. — Anhydrobase $C_{28}H_{20}N_5$. Blauschimmernde rote Prismen (aus Benzol). *F.*: 258—259°. Schwer löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser erhalten bleibt. — Chlorid. Messinggelbe Blättchen.



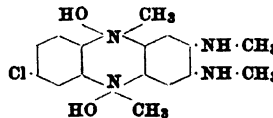
3-Amino-2-[4-amino-anilino]-phenazin-hydroxyphenylat-(10), **10-Phenyl-3-amino-2-[4-amino-anilino]-phenaziniumhydroxyd**, **2-[4-Amino-anilino]-aposafranin** $C_{24}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Aposafranin mit p-Phenylendiamin und salzsaurem p-Phenylendiamin in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 29, 366). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 170° in p-Phenylendiamin und 2-Oxy-aposafranon. — Anhydrobase $C_{24}H_{21}N_5$. Blaugrün schimmernde Prismen (aus Benzol). *F.*: 227° (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Verdünnen mit Wasser rot. — Chlorid $C_{24}H_{20}N_5 \cdot Cl$. Grünlich schimmernde Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser mit bräunlichroter Farbe.



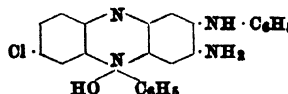
6-Chlor-2.3-diamino-phenazin $C_{12}H_8N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringeren Mengen 6(oder 7)-Chlor-3-amino-2-oxy-phenazin (S. 432) beim Behandeln von 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* 36, 4029). — Gelbbraune Nadeln (aus Anilin). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Eisessig mit roter, sehr schwer in Alkohol mit gelber Farbe, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Benzoesäure auf 250° das entsprechende Chlorfluorindin (Syst. No. 4030). — $C_{12}H_8N_4Cl + HCl$. Braune Nadeln. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit gelbroter Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert schwach grün. — $C_{12}H_8N_4Cl + HNO_3$. Schwerer löslich als das Hydrochlorid.



6-Chlor-2.3-bis-methylamino-phenazin-bis-hydroxymethylat $C_{16}H_{12}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von N,N'-Dimethyl-4-chlor-phenylendiamin mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung erhält man das Dichlorid (O. FISCHER, *B.* 37, 557). — Dichlorid $C_{16}H_{10}Cl_2N_4 + 2H_2O$. Bronze-glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 120°. Löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. — Dibromid $C_{16}H_{10}Br_2N_4 + H_2O$. Grüne Nadeln. Ziemlich schwer löslich. — Chloroplatinat $C_{16}H_{10}Cl_2N_4 + PtCl_4 + H_2O$. Grünglänzende Prismen (aus Wasser). — Dipikrat $C_{16}H_{10}Cl_2N_4(O \cdot C_6H_5O_6N_2)_2$. Metallglänzende dunkle Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

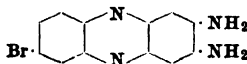


6-Chlor-3-amino-2-anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), **10-Phenyl-6-chlor-3-amino-2-anilino-phenaziniumhydroxyd**, **6-Chlor-2-anilino-aposafranin** $C_{24}H_{21}ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid bzw.

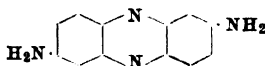


sein Eisenchlorid-Doppelsalz erhält man beim Behandeln von 5-Chlor-2-amino-diphenylamin mit Eisenchlorid in verd. Alkohol (ERNST, *B.* **23**, 3426; KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1219). — Anhydrobaze $C_{24}H_{17}N_4Cl$. *B.* Beim Behandeln der siedenden alkoholischen Lösung des Chlorids bezw. des Eisenchlorid-Doppelsalzes mit Ammoniak (E.; K., G.). Schwarze Tafeln oder braunrote Krystalle. Unlöslich in Wasser (E.; K., G.), leicht löslich in Chloroform und Benzol (E.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (E.). — Chlorid $C_{24}H_{15}ClN_4 \cdot Cl$. Grünlichglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit roter Farbe (E.; K., G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot und wird beim Verdünnen mit Wasser rotviolett (K., G.). — Sulfat. Gelbgrünlichglänzende Blättchen (E.). — Pikrat. Dunkelgrüne Nadeln (E.).

6-Brom-2,3-diamino-phenazin $C_{13}H_9N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-phenylendiamin-(1,2) mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung, neben 6(oder 7)-Brom-3-amino-2-oxy-phenazin (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4032). — Gelbbraune Nadeln (aus Anilin). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen.



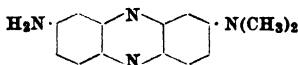
4. 2,6-Diamino-phenazin $C_{13}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2,4,3'-Trinitro-diphenylamin mit Natriumsulfid-Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 148113; *C.* **1904** I, 414; *Frdl.* **7**, 341). — Bronzeglänzende, rote Blättchen oder Nadeln. Fluoresciert in alkoholischer oder ätherischer Lösung orangefarben. Bildet 3 Reihen von Salzen von grüner, roter und blauer Farbe.



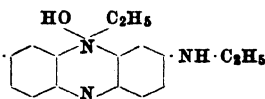
5. 2,7-Diamino-phenazin $C_{13}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2,4,4'-Triamino-diphenylamin mit Braunstein in Wasser, zum Schluß in der Siedehitze (NIETZKI, ERNST, *B.* **23**, 1854). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 280° . Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren. Löslich in verd. Säuren mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen blau, dann violett und schließlich rot. — Liefert beim Diazotieren in alkoh. Schwefelsäure und nachfolgenden Verkochen Phenazin. — Die Salze färben Seide und tannierte Baumwolle rot. — $C_{13}H_{10}N_4 + HNO_3$. Grünglänzende Nadeln. — $2C_{13}H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbgrünlichglänzende Krystalle. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_4 + C_6H_5O_7N_3$. Braunschillernde Nadeln. Sehr schwer löslich.



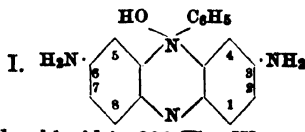
2-Amino-7-dimethylamino-phenazin, Neutralviolett $C_{15}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von *m*-Phenylendiamin mit salzsaurem *p*-Nitroso-dimethylanilin oder bei gemeinsamer Oxydation von *m*-Phenylendiamin und *N,N*-Dimethyl-*p*-phenyldiamin in wäßr. Lösung (WITT, D.R.P. 15272; *Frdl.* **1**, 274). — Überführung in einen braunen Schwefelfarbstoff: BASE, D.R.P. 147990; *C.* **1904** I, 236; *Frdl.* **7**, 556. Über die Anwendung des Hydrochlorids als Farbstoff vgl. *Schultz*, *Tab.* **7**. Aufl., No. 945.



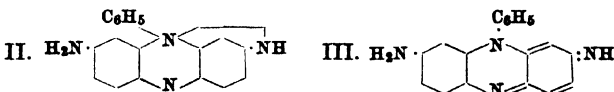
2-Dimethylamino-7-äthylamino-phenazin-hydroxyäthylat-(9), 9-Äthyl-2-dimethylamino-7-äthylamino-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{18}H_{23}N_4 \cdot Cl$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von *N,N'*-Diäthyl-*m*-phenyldiamin in verd. Essigsäure mit salzsaurem *p*-Nitroso-dimethylanilin und nachfolgenden Behandeln mit Kochsalz (CASSELLA & Co., D.R.P. 59063; *Frdl.* **3**, 396). Sehr leicht löslich in Wasser. Über die Verwendung als Farbstoff (Echtneutralviolett B) vgl. *Schultz*, *Tab.* **7**. Aufl., No. 957.



2,7-Diamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2,7-diamino-phenaziniumhydroxyd, Phenosafranin $C_{18}H_{16}ON_4$, Formel I. Die eingetragene Stellungsbezeichnung bezieht sich auf die vom Namen „Phenosafranin“ abgeleiteten Namen. — *B.* Phenosafranin entsteht bei der Einw. von 1 Mol *p*-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) auf 2 Mol Anilinhydrochlorid in 200 Tln. Wasser (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 2620). Beim Oxydieren von 1 Mol *p*-Phenylendiamin und 2 Mol Anilin in neutraler Lösung mit Kaliumdichromat und Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit, die das zunächst entstandene blaue Oxydationsprodukt (Indamin) enthält (WITT, *J. Soc. Chem. Ind.* **1** [1882], 255; NIETZKI, *B.* **16**, 466; BINDSCHIEDLER, *B.* **16**, 871; vgl. BARBIER, VIGNON, *Bl.* **[2]** **48**, 339). Bei der Oxydation äquimolekularer Mengen von salzsaurem 4,4'-diamino-diphenylamin und salzsaurem Anilin mit Kaliumdichromat in heißer neutraler Lösung



(NIE., *B.* 16, 466; vgl. BAR., SISLEY, *Bl.* [3] 33, 1193; 35, 860; *A. ch.* [8] 13, 106, 114; HEWITT, NEWMAN, WINMILL, *Soc.* 95, 579, 583). Beim Erhitzen von salzsauerm 4-Amino-azobenzol mit Nitrobenzol unter Zusatz von Eisenfeile und konz. Salzsäure (BAR., *Vt.*, *Bl.* [2] 48, 772). Ein Monoacetylderivat entsteht beim Aufbewahren einer Lösung von N-Acetyl-aposafrafin in wäßrig-alkoholischem Ammoniak; man verseift es durch Kochen mit verd. Salzsäure (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* 30, 1565). — Phenosafranin gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne, mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure eine blaue Färbung; bei stärkerer Verdünnung wird die Lösung rot (NIE., *B.* 16, 468; vgl. VAUBEL, *J. pr.* [2] 62, 143). Phenosafranin wird in saurer Lösung durch Zinkstaub oder Zinnchlorür in eine Leukoverbindung übergeführt, die sich an der Luft wieder zum Farbstoff oxydiert; bei tagelangem Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure bildet sich eine Verbindung $C_{18}H_{15}ON_3$ (s. u.) (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1594). Verhalten beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° : NIE., *B.* 16, 477. Phenosafranin liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 6-Amino-aposafraanon (*S.* 433) und 6-Oxy-aposafraanon (Bd. XXIII, S. 501) (O. FISCHER, HEPP, *A.* 286, 211; vgl. NIE., O., *B.* 21, 1593). 6-Amino-aposafraanon entsteht auch beim Erhitzen von Phenosafranin mit Natriumacetat-Lösung auf 150° (F., HEPP, *B.* 30, 399). Gibt in alkoh. Lösung beim Diazotieren mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (NIE., *B.* 19, 3018; NIE., O., *B.* 21, 1590; SCHAPOSCHNIKOW, *M.* 29, 541) oder Salzsäure (F., HEPP, *A.* 286, 187) und Verkothen des Diazoniumsalzes Aposafrafin. Beim Erhitzen von Phenosafranin mit Alkalipolysulfid und Kupfersulfid entsteht ein rötlichvioletter Schwefelfarbstoff (Höchster Farbw., D.R.P. 177709; *C.* 1906 II, 1798; *Frdl.* 8, 785). Beim Behandeln mit Formaldehyd und $NaHSO_4$ in saurer Lösung erhält man einen violetten Farbstoff, der keine basischen Eigenschaften mehr besitzt (PRUD'HOMME, D.R.P. 105862; *C.* 1900 I, 493; *Frdl.* 5, 193; *C.* 1900 II, 264; *Bl.* [3] 23, 457). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Anilinhydrochlorid auf 180° Indulin 6 B (*S.* 424) (F., HEPP, *B.* 29, 370). Überführung von Phenosafranin in einen blauschwarzen Baumwollfarbstoff durch Erhitzen mit p-Phenylendiamin: BAYER & Co., D.R.P. 50467; *Frdl.* 2, 212. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BEYER & KEGEL, D.R.P. 38310; *Frdl.* 1, 541; BASF, D.R.P. 61692; *Frdl.* 3, 795. — Anhydrosäure $C_{18}H_{14}N_4$, Formel II bezw.

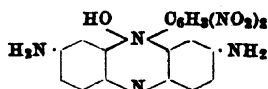


III. *B.* Entsteht beim Behandeln des Sulfats mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd in einer ca. 1 Mol H_2O enthaltenden Form (Ammoniumbase $C_{18}H_{15}ON_4$?), die beim Erhitzen auf 150° oder besser bei öfterem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in die wasserfreie Form übergeht (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1592; vgl. dazu JAUBERT, *B.* 28, 1582; O. FISCHER, HEPP, *B.* 28, 2284; KEHRMANN, *A.* 290, 258). Goldglänzende Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther (NIE., O.). — Chlorid $C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl$. Grünglänzende Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ und mit $5H_2O$ (BARBIER, SISLEY, *Bl.* [3] 33, 1193; 35, 861; *A. ch.* [8] 13, 109, 115). Wird bei 130° wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch (BA., SI., NIE., *B.* 16, 467; BINDSCHIEDLER, *B.* 16, 871). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (NIE.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: BA., SI.; MIOLATI, *B.* 26, 1581; HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 315). — Sulfat. Stahlblaue Nadeln (NIE., *B.* 16, 467). — Nitrat $C_{18}H_{15}N_4 \cdot NO_3$. Metallglänzende grüne bzw. stahlblaue Nadeln; Blättchen aus Wasser. Fast unlöslich in verd. Salpetersäure (NIE., *B.* 16, 467; vgl. BIND., *B.* 16, 871). — Chloroplatinat $2C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (NIE., *B.* 21, 467; vgl. BIND.).

Verbindung $C_{18}H_{15}ON_3$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen von Phenosafranin mit Zinkstaub und Salzsäure und nachfolgender Einw. von Alkalilauge (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1595). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 130° (Wasserabspaltung?). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid ein Monoacetylderivat (s. u.). Beim Diazotieren in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure und Verkothen des entstandenen Diazoniumsalzes in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{15}ON_3$ (s. u.).

Acetylderivat $C_{20}H_{21}O_2N_3 = C_{18}H_{15}ON_3(CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{18}H_{15}ON_3$ mit Acetanhydrid (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 173° . — Chloroplatinat $2C_{20}H_{21}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Verbindung $C_{18}H_{15}ON_3$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{18}H_{15}ON_3$ mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure und Kochen des entstandenen Diazoniumsalzes in Alkohol (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 117° . Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

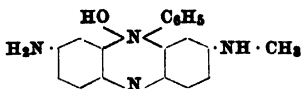
9-[2.4-Dinitro-phenyl]-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd, o,p-Dinitro-phenosafranin $C_{18}H_{14}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{18}H_{13}O_2N_6 \cdot Cl$. *B.* Man kocht das Indamin $C_{18}H_{14}O_4N_6$ (Bd. XIII, S. 71) mit Alkohol, extrahiert den Rückstand der alkoh. Lösung mit Wasser, säuert das Filtrat der wäßr. Lösung mit



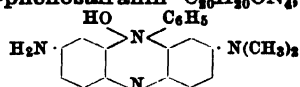
den Rückstand der alkoh. Lösung mit Wasser, säuert das Filtrat der wäßr. Lösung mit

Salzsäure an und salzt das Chlorid mit Kochsalz aus (JAUBERT, *B.* 28, 512). Grün glänzende Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit carminroter Farbe. Löslich in Salzsäure mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Färbt tannierte Baumwolle blautisch rot.

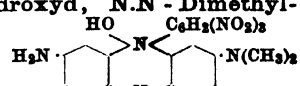
2-Amino-7-methylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-methylamino-phenaziniumhydroxyd, N-Methyl-phenosafranin $C_{16}H_{15}ON_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{16}H_{17}N_4 \cdot Cl$. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von 1 Mol N-Methyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid und 2 Mol Anilin-hydrochlorid (O. FISCHER, HEPP, *B.* 30, 401). Cantharidengrüne Prismen. Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird auf Zusatz von verd. Salzsäure blaviolett bis blau. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.



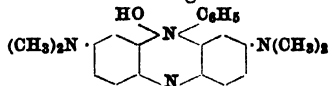
2-Amino-7-dimethylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-dimethylamino-phenaziniumhydroxyd, N,N-Dimethyl-phenosafranin $C_{20}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin und Anilin (BARBIER, VIGNON, *Bl.* [2] 48, 637; vgl. NIETZKI, *B.* 28, 1356). Bei gemeinsamer Oxydation von 1 Mol N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin und 2 Mol salzsaurem Anilin mit Kaliumdichromat in siedender wäßriger Lösung (BINDSCHEDLER, *B.* 13, 208; 16, 869; vgl. NIE., *B.* 28, 1356). — Überführung in Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 99574, 104906, 105433; *C.* 1899 I, 158; II, 1036; 1900 I, 379; *Frdl.* 5, 536, 537, 539. Überführung in blaue Farbstoffe durch Erhitzen mit aromatischen Diaminen in indifferenten Lösungsmitteln: H. F., D. R. P. 86971; *Frdl.* 4, 407; in graue Farbstoffe durch Kondensation mit Aldehyden und nachfolgende Oxydation: H. F., D. R. P. 94238, 94855; *C.* 1898 I, 357, 544; *Frdl.* 4, 410, 412. — Über die Verwendung als Farbstoff (Methylviolett BN; Fuchsia) vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl. No. 959. — Chlorid $C_{20}H_{22}N_4 \cdot Cl$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (*Br.* 16, 870). — Nitrat $C_{20}H_{19}N_4 \cdot NO_3$. Schwer löslich (*Br.* 16, 870). — Chloroplatinat $2C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$ (*BA.*, V.; *Br.*).



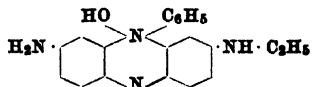
9-[2,4,6-Trinitro-phenyl]-2-amino-7-dimethylamino-phenaziniumhydroxyd, 9-Pikryl-2-amino-7-dimethylamino-phenaziniumhydroxyd, N,N-Dimethyl-o,p,o'-trinitro-phenosafranin $C_{30}H_{17}O_9N_7$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{30}H_{19}O_9N_7 \cdot Cl$. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von N,N-Dimethyl-N'-pikryl-m-phenylendiamin und salzsaurem p-Phenylendiamin mit Kaliumdichromat in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat und Kochen des entstandenen blaugrünen Indamins mit Alkohol (JAUBERT, *B.* 31, 1183). Grün glänzende Nadeln (aus Alkohol). Löst sich in Wasser mit carminroter, in konz. Salzsäure mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.



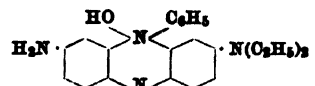
2,7-Bis-dimethylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2,7-bis-dimethylamino-phenaziniumhydroxyd, N,N,N',N'-Tetramethyl-phenosafranin $C_{22}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von BINDSCHEDLERSchem Grün (Bd. XIII, S. 89) und Anilinacetat mit Kaliumdichromat in der Siedehitze (BINDSCHEDLER, *B.* 16, 867). — Chlorid $C_{22}H_{26}N_4 \cdot Cl$. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat $C_{22}H_{23}N_4 \cdot NO_3$. Bräunlichviolette Krystalle mit 1 H_2O . — Chloroplatinat $2C_{22}H_{23}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser.



2-Amino-7-äthylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-äthylamino-phenaziniumhydroxyd, N-Äthyl-phenosafranin $C_{20}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation der Hydrochloride von p-Phenylendiamin, Äthylanilin und Anilin in siedender verdünnter Essigsäure mit Kaliumdichromat (SCHWEITZER, *B.* 19, 152) oder in analoger Weise aus N-Äthyl-p-phenylendiamin und Anilin (SCH., *B.* 19, 150). — Chlorid $C_{20}H_{21}N_4 \cdot Cl$. Metallglänzende, blaugrüne, sehr hygroskopische Krystalle. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rubinroter Farbe und grüner Fluorescenz. — Nitrat und Sulfat. Dunkelgrüne, metallglänzende Krystalle. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelviolette Krystalle. Sehr schwer löslich.



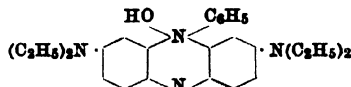
2-Amino-7-diäthylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-diäthylamino-phenaziniumhydroxyd, N,N-Diäthyl-phenosafranin $C_{24}H_{26}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von p-Phe-



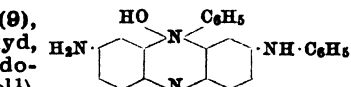
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

nylendiamin mit 1 Mol salzsaurem Anilin und 1 Mol salzsaurem Diäthylanilin oder von N,N'-Diäthyl-p-phenyldiamin mit 2 Mol salzsaurem Anilin (NIETZKI, *B.* 16, 470). — Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit Aldehyden und nachfolgende Oxydation: Höchster Farbw., D. R. P. 94238, 94855; C. 1898 I, 357, 544; *Frdl.* 4, 411, 412. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 99574, 104906, 105433; C. 1899 I, 158; II, 1036; 1900 I, 379; *Frdl.* 5, 536, 537, 539. — Chlorid. Grünschildernde Nadeln (N.). — Chloroplatinat $2C_{22}H_{22}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Grüne Nadeln.

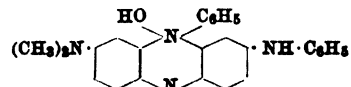
2.7-Bis-diäthylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.7-bis-diäthylamino-phenaziniumhydroxyd, N,N,N',N'-Tetraäthyl-phenosafranin, Amethystviolett $C_{26}H_{32}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Bei gemeinsamer Oxydation äquimolekularer Mengen von N,N-Diäthyl-p-phenyldiamin, salzsaurem Diäthylanilin und salzsaurem Anilin oder besser beim Erhitzen des grünen Oxydationsprodukts, das bei der gemeinsamen Oxydation von N,N'-Diäthyl-p-phenyldiamin und salzsaurem Diäthylanilin entsteht, in wäßr. Lösung mit salzsaurem Anilin unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat (NIETZKI, *B.* 16, 472). — Über die Verwendung als Farbstoff vgl. *Schulz, Tab.*, 7. Aufl. No. 960. — Chlorid. Sehr leicht löslich. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Goldglänzende Blättchen. — Chloroplatinat $2C_{26}H_{31}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$.



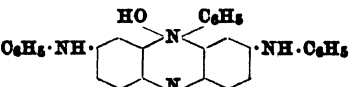
2-Amino-7-anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-anilino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-phenosafranin, einfachstes Mauvein, Pseudo-mauvein von Perkin $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. In geringer Menge neben Anilinschwarz beim Behandeln von Anilinsulfat mit Kaliumdichromat in wäßr. Lösung (PERKIN, *Chem. N.* 3, 347; *Soc.* 35, 725, 727; vgl. O. FISCHER, *HEPP*, *B.* 21, 2620; A. 266, 198). Neben Indulinen beim Erhitzen von 4-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 207) mit salzsaurem Anilin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (F., H., *B.* 21, 2620). Beim Umsetzen von N,N'-Diphenyl-m-phenyldiamin mit p-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) in Alkohol + wenig konz. Salzsäure (F., H., A. 272, 315; vgl. F., H., *B.* 26, 1195; 29, 361 Anm. 2). Durch gemeinsame Oxydation von N,N'-Diphenyl-m-phenyldiamin und p-Phenyldiamin oder von 3-Amino-diphenylamin²⁾ und 4-Amino-diphenylamin (NIETZKI, *B.* 29, 1444). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin Indulin 6 B (S. 424) (F., H., *B.* 29, 371). — Anhydrobase $C_{24}H_{18}N_4$. Bronzeglänzende Krystalle (aus Benzol). F: 246° (F., H., A. 272, 315). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (P., *Soc.* 35, 726). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann violett (F., H., A. 272, 315; vgl. P., *Soc.* 35, 726). Färbt Seide violett (P.). — Chlorid $C_{24}H_{19}N_4 \cdot Cl$. Goldgrün- oder bronzeglänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol (P., *Soc.* 35, 726). — Nitrat $C_{24}H_{19}N_4 \cdot NO_3$. Bronzeglänzende Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe (F., H., A. 272, 316). — Chloroplatinat $2C_{24}H_{19}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Schwarzer Niederschlag (P.). — Carbonat $C_{24}H_{19}N_4 \cdot CO_3H + H_2O$. Bronzeglänzende Prismen. Verliert beim Erhitzen Kohlendioxyd (F., H., *B.* 21, 2620).



2-Dimethylamino-7-anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-dimethylamino-7-anilino-phenaziniumhydroxyd, N,N-Dimethyl-N'-phenyl-phenosafranin, Indazin $C_{26}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Bei der Kondensation von N,N'-Diphenyl-m-phenyldiamin mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 47549; *Frdl.* 2, 181; O. FISCHER, *HEPP*, A. 262, 263; 266, 204). — Färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle dunkelblau (D., H. & Co.). — Anhydrobase $C_{26}H_{22}N_4$. Bronzeglänzende Prismen mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: 218–220° (F., *HEPP*). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser violett (F., *HEPP*). — Chlorid und Sulfat. Leicht löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe (F., *HEPP*, A. 262, 264). — Nitrat. Schwer löslich in Wasser (F., *HEPP*).



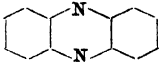
2.7-Dianilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.7-dianilino-phenaziniumhydroxyd, N,N'-Diphenyl-phenosafranin $C_{30}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Neben einem in konz. Schwefel-



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

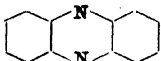
²⁾ Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von WIELAND, RHEINHEIMER, A. 423 [1921], 28 genauer beschrieben.

säure mit blauer Farbe löslichen Farbstoff bei der Kondensation von N,N'-Diphenyl-m-phenylendiamin mit 4-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 207) in wenig Salzsäure enthaltendem Alkohol (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 206; vgl. F., H., B. 29, 361 Anm. 2). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem, alkoholischem Barytwasser im Rohr auf 180° Safranin (F., H., A. 286, 210). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Anilinhydrochlorid Indulin 6 B (S. 424) (F., H., B. 29, 371). — Anhydrobase $C_{30}H_{22}N_4$. Benzolhaltige, messingglänzende Nadeln oder Spieße (aus Benzol). F: 256—257° (F., H., A. 286, 208). Ziemlich schwer löslich in Benzol mit violetter Farbe (F., H., A. 286, 206). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser blau.

2.7-Bis-benzylamino-phenazin $C_{26}H_{22}N_4$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH$  $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ s. nebenstehende Formel. B. Man oxydiert äquimolekulare Mengen von salzsaurem N-Benzyl-m-phenylendiamin und salzsaurem N-Benzyl-p-phenylendiamin in wäbr. Lösung mit Kaliumdichromat und kocht das zunächst entstandene Indamin mit salzsäurehaltigem Wasser (MELDOLA, COSTE, Soc. 55, 598). — Enthält $3H_2O$; bei 100° entweicht $1H_2O$. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol mit roter Farbe und grünlicher Fluorescenz. Löslich in konz. Salzsäure mit matt blaugrauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist ockerfarben und wird beim Verdünnen mit Wasser grün, dann violett, schließlich rot. — Hydrochlorid. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit roter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Violett übergeht. — Chloroplatinat $2C_{26}H_{22}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichbraun, amorph.

2-Methylamino-7-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-methylamino-7-acetamino-phenaziniumhydroxyd, N-Methyl-N'-acetyl-phenosafranin $C_{21}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{21}H_{19}ON_4 \cdot Cl$. B. Beim Erhitzen von N-Methyl-phenosafraninchlorid mit Acetanhydrid unter Druck auf 160° (O. FISCHER, HEPP, B. 30, 402). Rote, grünglänzende Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser mit roter Farbe und schwacher Fluorescenz. Liefert beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure N-Methyl-phenosafranin zurück. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

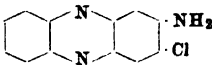
2-Diäthylamino-7-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-diäthylamino-7-acetamino-phenaziniumhydroxyd, N,N-Diäthyl-N'-acetyl-phenosafranin $C_{24}H_{26}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid. B. Beim Erhitzen von salzsaurem N,N-Diäthyl-phenosafranin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, B. 16, 471). Braunschillernde Nadeln. Leicht löslich in Wasser, die alkoh. Lösung fluoresciert nicht. — $2C_{24}H_{25}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$.

2.7-Bis-acetamino-phenazin $C_{16}H_{14}O_2N_4$, $CH_3 \cdot CO \cdot NH$  $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2.7-Diamino-phenazin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, ERNST, B. 23, 1855). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 330°.

2.7-Bis-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.7-bis-acetamino-phenaziniumhydroxyd, N,N'-Diacetyl-phenosafranin $C_{22}H_{20}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Phenosafranin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, B. 16, 468). — Chlorid $C_{22}H_{19}O_3N_4 \cdot Cl$. Braune, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser; wird aus der Lösung durch Spuren von Kochsalz ausgeschieden (O. FISCHER, B. 29, 1872). Löslich in alkoh. Natronlauge mit violetter Farbe (N.). — Jodid $C_{22}H_{19}O_3N_4 \cdot I$.

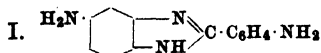
9-[3-Amino-phenyl]-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd, m-Amino-phenosafranin $C_{18}H_{11}ON_5$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Man oxydiert 1 Mol p-Phenylendiamin und 1 Mol Anilin zum entsprechenden Indamin und oxydiert dieses gemeinsam mit 1 Mol m-Phenylendiamin (AGFA, D. R. P. 207096; C. 1909 I, 1210; Frdl. 9, 461). — Beim Kochen mit Alkalipolysulfid in Wasser bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen entsteht ein bordeauxrot färbender Schwefelfarbstoff.

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

3 - Chlor - 2 - amino - 7 - dimethylamino - phenazin $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  NH_2 Cl
 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-phenylendiamin-(1.3) mit p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol (COHN, FISCHER, *M.* **21**, 277). — Brauner Niederschlag. Löslich in Äther mit gelber Farbe. — Nitrat. Violette Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung wird auf Zusatz von konz. Salzsäure oder Schwefelsäure blau, beim Verdünnen mit Wasser wieder violett. Färbt tannierte und mit Brechweinstein gebeizte Baumwolle rotviolett.

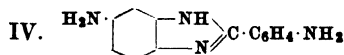
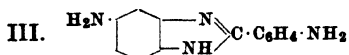
2. Diamine $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$.

1. **5 (bezw. 6) - Amino - 2 - [2-amino-phenyl] - benzimidazol** $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$, Formel I bezw. II.



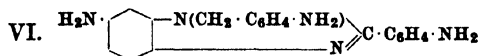
1-Anilino-5-amino-2-[2-amino-phenyl] - benzimidazol $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 39, 42. — *B.* Bei der Reduktion von 1-Anilino-5-amino-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol (S. 339) mit Zinn und Salzsäure (NOELTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2601). — Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (Zers.) (N., W.). Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform (N., W.). — Oxydiert sich leicht an der Luft (N., W.).

2. **5 (bezw. 6) - Amino - 2 - [3-amino-phenyl] - benzimidazol** $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure-[2.4-diamino-anilid] (Höchstler



Farbw., D. R. P. 68237; *Frdl.* **3**, 711). — Hellgraues Pulver (H. F., D. R. P. 70862; *Frdl.* **3**, 35). Schmilzt oberhalb 250° ; leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser (H. F., D. R. P. 68237). — Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: H. F., D. R. P. 68237.

1 - [3 - Amino - benzyl] - 5 (oder 6) - amino - 2 - [3 - amino - phenyl] - benzimidazol $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5$, Formel V oder VI. *B.* Beim Behandeln von 1-[3-Nitro-benzyl]-5(oder 6)-nitro-



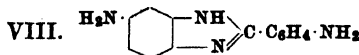
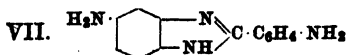
2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 237) zuerst mit alkoh. Schwefelammonium, dann mit Zinnchlorür und Salzsäure (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 909). — Das salzsaure Salz liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit und 25%iger Salzsäure und Kuppeln der Diazonium-Verbindung mit α -Naphthol in alkoh. Lösung 1-[3- α -Naphtholazo-benzyl]-5(oder 6)- α -naphtholazo-2-[3- α -naphtholazo-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3784). — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5 + 4\text{HCl}$. Nadeln (aus 25%iger Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 250° . — Acetat $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 260° , ohne zu schmelzen. Löslich in Eisessig, leicht löslich in heißen, schwer in kalten Alkoholen, unlöslich in Benzol, Ligroin und Wasser.

1 - [3 - Acetamino - benzyl] - 5 (oder 6) - acetamino - 2 - [3 - acetamino - phenyl] - benzimidazol $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

B. Bei der Einw. von Acetanhydrid auf das Acetat des 1-[3-Amino-benzyl]-5(oder 6)-amino-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazols in Eisessig (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 910). — Nadeln (aus Alkohol). F: $178-179^\circ$.

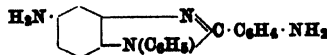
1-Anilino-5-amino-2-[3-amino-phenyl] - benzimidazol $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 39, 42. — *B.* Bei der Reduktion von 1-Anilino-5-amino-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol (S. 339) mit Zinn und Salzsäure (NOELTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2602). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187° (Zers.).

3. **5 (bezw. 6) - Amino - 2 - [4-amino-phenyl] - benzimidazol** $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] mit Zinnchlorür

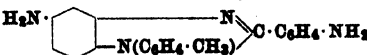


und Salzsäure (KYM, B. 32, 2180). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure-[2,4-diamino-anilid] im Vakuum auf 250° (Höchstler Farb., D. R. P. 70862; *Frdl.* 3, 35). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol), die bei ca. 150° Krystall-Lösungsmittel verlieren und dann bei 235—236° schmelzen (K.; vgl. H. F.). Löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser (H. F.; vgl. K.). — Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: H. F., D. R. P. 70862, 70983; *Frdl.* 3, 35, 716.

1-Phenyl-5-amino-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-nitro-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol mit Zinn und Salzsäure (MUTTELET, A. ch. [7] 14, 429). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 270—272°. — $C_{19}H_{16}N_4 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Verliert bei 105—110° das Krystallwasser.



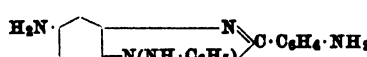
1-p-Tolyl-5-amino-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 1-p-Tolyl-5-nitro-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol mit Zinn und Salzsäure (MUTTELET, A. ch. [7] 14, 430). — Rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 252—253°. — $C_{20}H_{18}N_4 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Verliert bei 105—110° das Krystallwasser.



5-Amino-1,2-bis-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{16}N_6$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 2,4,4'-Tris-[4-nitro-benzamino]-diphenylamin oder 1-[4-(4-Nitro-benzamino)-phenyl]-5-nitro-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 237) mit Zinn und Salzsäure (KYM, B. 37, 1071, 1073). — Hellgraue Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223—224°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

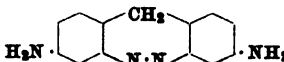


1-Anilino-5-amino-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, J. pr. [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 39, 42. — B. Bei der Reduktion von 1-Anilino-5-amino-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol (S. 339) mit Zinn und Salzsäure (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2602). — Beginnt bei 170° sich zu zersetzen und schmilzt bei 200°.

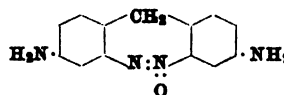


4. 4,4'-Diamino-2,2'-azo-diphenylmethan

$C_{18}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 4,4'-Diamino-2,2'-azoxy-diphenylmethan (s. u.) mit Zink in siedender, alkoholisch-wässriger Kalilauge und oxydiert das farblose Reaktionsprodukt erst mit Luft, dann mit Quecksilberoxyd bei 50—60° (DUVAL, C. r. 141, 200; *Bl.* [4] 7 [1910], 532). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233°; löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in warmem Wasser und Äther, unlöslich in Benzol (D., C. r. 141, 200; *Bl.* [4] 7, 532). — Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 2,4,2',4'-Tetraamino-diphenylmethan (D., C. r. 142, 341, 342; *Bl.* [4] 7, 533). Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in verd. Kalilauge und kurzem Erwärmen der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad 3,6-Diamino-acridin (D., C. r. 142, 341, 342; *Bl.* [4] 7, 534).



4,4'-Diamino-2,2'-azoxy-diphenylmethan $C_{18}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Zu dieser Formulierung vgl. Bd. XVI, S. 620. — B. Man erwärmt 2,2'-Dinitro-4,4'-diamino-diphenylmethan mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in verd. Alkohol und oxydiert die entstandene Hydroxylamin-Verbindung in alkal. Lösung mit Luft (DUVAL, C. r. 141, 200; *Bl.* [4] 7 [1910], 531). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 273°. Löslich in Essigsäure und Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Ligroin.

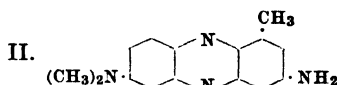
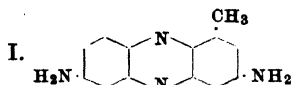


4,4'-Bis-dimethylamino-2,2'-azo-diphenylmethan $C_{18}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt 2,2'-Dinitro-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan in Pyridin-Lösung mit Zinkstaub und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung, oxydiert die entstandene Hydroxylamin-Verbindung in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Einleiten von Luft zu der entsprechenden Azoxy-Verbindung, trägt in die alkal. Lösung Zinkstaub ein und oxydiert die entstandene Hydrazo-Verbindung mit Luft (DUVAL, C. r. 140, 402; *Bl.* [4] 7 [1910], 527, 536). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 213°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Essigsäure, löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther (D., *Bl.* [4] 7, 537). — Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure 2,2'-Diamino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (D., *Bl.* [4] 7, 537). Die bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung entstehende Hydrazo-Verbindung liefert beim Kochen mit Salzsäure 3,6-Bis-dimethylamino-acridin (D., *Bl.* [4] 7, 538).



5. **3,6-Diamino-1-methyl-phenazin** $C_{13}H_{12}N_4$, Formel I.

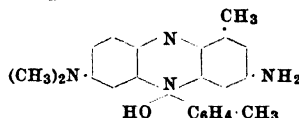
3-Amino-6-dimethylamino-1-methyl-phenazin $C_{15}H_{16}N_4$, Formel II. *B.* Man reduziert 4,6-Dinitro-4'-dimethylamino-2-methyl-diphenylamin mit Zinnchlorür und Salz-



säure und erwärmt die mit Calciumcarbonat neutralisierte wäßrige Lösung des erhaltenen Zinndoppelsalzes mit Braunstein auf dem Wasserbad (NIETZKI, REHE, *B.* **25**, 3009). — Kupferglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in heißem Wasser mit braungelber Farbe. Die Lösung in Äther zeigt grüngelbe Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen über Blau in Rot umschlägt.

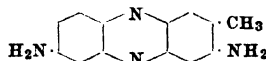
10-m-Tolyl-3-amino-6-dimethylamino-1-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾.

B. Das Chlorid bildet sich beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit m-Toluidin (HARDIN, *B.* **33**, 1215). — Nitrat $C_{22}H_{23}N_4 \cdot NO_3$. Grünlichbraune Nadeln (aus Wasser).



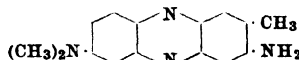
6. 3,6-Diamino-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen einer Lösung von

salzsaurem Aminomethylindamin (Bd. XIII, S. 129) in sehr verd. Salzsäure unter Durchleiten von Luft (BERNTSEN, SCHWEITZER, *A.* **236**, 344). — Grün-glänzende Krusten (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; die alkoh. Lösung ist rot und zeigt intensiv gelbgrüne Fluorescenz (*B.*, *SCH.*). — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumnitrit in angesäuerter, alkoholischer Lösung 2-Methyl-phenazin (*B.*, *SCH.*). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: BASF, D.R.P. 147990; *C.* **1904** I, 236; *Frdl.* **7**, 555. — $C_{13}H_{12}N_4 + HCl$. Rote Nadeln oder Prismen. Löst sich in konz. Salzsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen erst in Violett, dann in Rot übergeht (*B.*, *SCH.*).



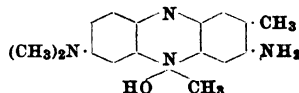
3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin

$C_{15}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Toluylenblau (Bd. XIV, S. 148); man fällt durch Zinnchlorür-Lösung (WITT, *B.* **12**, 937; D.R.P. 15272; *Frdl.* **1**, 275; vgl. BERNTSEN, SCHWEITZER, *B.* **19**, 2605; *A.* **236**, 336). — Orangerote Nadeln mit 4H₂O. Wird bei 150° bis 160° wasserfrei, ist dann blutrot und in Alkohol sehr schwer löslich (*W.*). — Das salzsaure Salz liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure in Alkohol 6-Dimethylamino-2-methyl-phenazin (*B.*, *SCH.*). — Die neutralen Salze sind rosenrot und in Wasser leicht löslich, die sauren Salze sind blau und werden durch Wasser in freie Säure und neutrales Salz gespalten (*W.*). — Das salzsaure Salz findet unter der Bezeichnung Neutralrot und Toluylenrot als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl. No. 946) und dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von substantiven Schwefelfarbstoffen (CASSELLA & Co., D.R.P. 126175; *C.* **1901** II, 1107; *Frdl.* **6**, 682; BASF, D.R.P. 147990; *C.* **1904** I, 236; *Frdl.* **7**, 555).



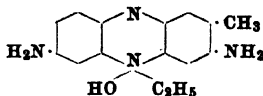
3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin-hydroxymethylat (10), **3-Amino-6-dimethylamino-2,10-dimethyl-phenaziniumhydroxyd** $C_{16}H_{20}ON_4$, s. neben-

stehende Formel¹⁾. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen aus 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin beim Erhitzen mit Methylchlorid oder Methyljodid und Methanol im Autoklaven auf 170–190° (Farbwerk Griesheim, D.R.P. 101487; *C.* **1899** I, 1090; *Frdl.* **5**, 371) oder beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in Nitrobenzol (ÜLLMANN, WENNER, *A.* **327**, 123). Aus 2-Amino-4-dimethylamino-toluol beim Erwärmen mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Essigsäure oder mit p-Amino-dimethylanilin und Natriumchromat in Salzsäure + Essigsäure (Höchstler Farb., D.R.P. 69188; *Frdl.* **3**, 397, 398; vgl. DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 282346; *C.* **1915** I, 586; *Frdl.* **12**, 235, 236). — Verwendung des Chlorids als Farbstoff: H. F.; Farb. Gr. — Nitrat $C_{16}H_{19}N_4 \cdot NO_3$. Dunkelgrüne Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe; löslich in Alkohol mit roter Farbe und rotvioletter Fluorescenz (*U.*, *W.*). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Verdünnen zunächst intensiv blau, dann rotviolett (*U.*, *W.*; vgl. Farb. Gr.; D., H. & Co.). — $2C_{16}H_{19}N_4 \cdot Cl + ZnCl_2$. Grüne Nadeln (aus verd. Salzsäure) (*H. F.*).

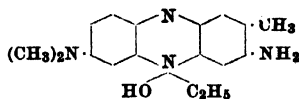


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

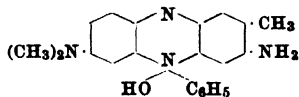
3.6-Diamino-2-methyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3.6-diamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{15}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{15}H_{17}N_4 \cdot Cl \cdot B$. Beim Behandeln eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen p-Phenylendiamin und 2-Amino-4-äthylamino-toluol mit Kaliumdichromat zunächst in der Kälte, dann in der Siedehitze und Fällen mit Kochsalz (JAUBERT, B. 31, 1180). Grün-schillernde Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit roter, in konz. Salzsäure mit blauer Farbe. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen zunächst blau, dann violett und schließlich rot. Liefert beim Kochen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in alkoh. Lösung 10-Äthyl-3-amino-2-methyl-phenaziniumsulfat (S. 341) (J., B. 31, 1187).



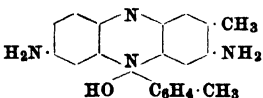
3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{17}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Nitrat $C_{17}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. B. Beim Kochen von 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in Nitrobenzol und Fällen der ammoniakalischen Lösung des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrat (ULLMANN, WENNER, A. 327, 123).



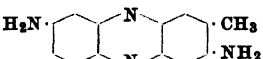
3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{21}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{21}H_{21}N_4 \cdot Cl \cdot B$. Beim Kochen der aus 2-Amino-4-anilino-toluol und salzsäurem p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol in der Kälte erhaltenen blauen Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 81963; *Frdl.* 4, 413; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 326; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl. No. 964). Blättchen. Löslich in Wasser mit roter Farbe (B. & Co.). Färbt tannierte Baumwolle violett-rot (B. & Co.).



10-p-Tolyl-3.6-diamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Beim Erhitzen von p-Chinon-bis-chlorimid mit 3-Amino-4,4'-dimethyl-diphenylamin in Eisessig auf dem Wasserbad (JAUBERT, B. 28, 272). — Chlorid $C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl$. Grüne Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe und gelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Salzsäure ist blau, die Lösung in konz. Schwefelsäure grün. Färbt tannierte Baumwolle rot.

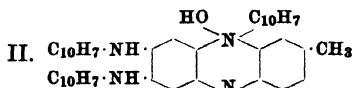
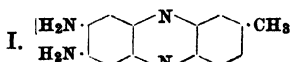


7. 3.7-Diamino-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen des aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Nitro-4-amino-toluol erhaltenen, nicht näher beschriebenen 3.2'.4'-Trinitro-4-methyl-diphenylamins mit Natriumsulfid-Lösung (KATLE & Co., D. R. P. 148113; C. 1904 I, 414; *Frdl.* 7, 341). — Bronzefarbene Blättchen oder Nadeln. Die Lösungen in Alkohol und in Äther fluorescieren orangegelb.



8. 6.7-Diamino-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{12}N_4$, Formel I.

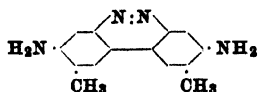
9-α-Naphthyl-6.7-bis-α-naphthylamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{43}H_{32}ON_4$, Formel II. — Chlorid $C_{43}H_{31}N_4 \cdot Cl$. B. Beim Schmelzen von [3-Brom-toluol]-



(4-azo-4)-phenol (Bd. XVI, S. 106) mit α-Naphthylamin und salzsäurem α-Naphthylamin (HEWITT, STEVENSON, B. 31, 1787 Anm. 2). Krystalle (aus Alkohol).

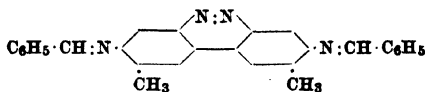
3. Diamine $C_{14}H_{14}N_4$.

1. 2.7-Diamino-3.6-dimethyl-phenazon $C_{14}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 6.6'-Dinitro-o-tolidin mit 3%igem Natriumamalgam in Alkohol (MEYER, B. 26, 2240). — Dunkelrote Spieße (aus Alkohol). F: 276° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Toluol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Wasser. Löst sich in wenig verdünnter Salzsäure mit olivgrüner Farbe, die auf weiteren Zusatz von Salzsäure in Bordeauxrot umschlägt.



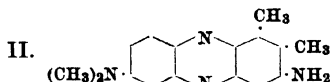
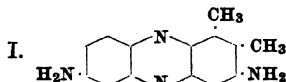
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

2.7-Bis-benzalamino-3.6-dimethyl-phenazon $C_{28}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 2.7-Diamino-3.6-dimethyl-phenazon in Alkohol mit Benzaldehyd (MEYER, *B.* 26, 2241). — Gelbe Krystalle. *F*: 239° (Zers.).



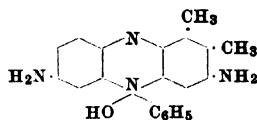
2. **3.6-Diamino-1.2-dimethyl-phenazin** $C_{14}H_{14}N_4$, Formel I.

3-Amino-6-dimethylamino-1.2-dimethyl-phenazin $C_{16}H_{18}N_4$, Formel II. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und 3.5-Diamino-o-xylol in heißem Alkohol (NOELTING,



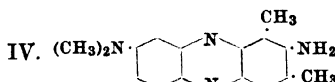
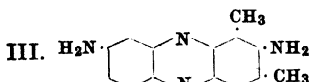
THESMAR, *B.* 35, 647, 648). — Gelbe Nadeln. *F*: 265° (Zers.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Färbt tannierte Baumwolle und Seide carminrot.

3.6-Diamino-1.2-dimethyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-diamino-1.2-dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. — Chlorid $C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 6-Benzolazo-3-amino-o-xylol mit 2 Tln. Anilin auf ca. 150° (MENTON, *A.* 263, 337). Rote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol mit rosaroter Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert braungelb.



3. **2.7-Diamino-1.3-dimethyl-phenazin** $C_{14}H_{14}N_4$, Formel III.

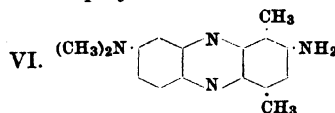
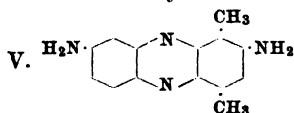
2-Amino-7-dimethylamino-1.3-dimethyl-phenazin $C_{16}H_{18}N_4$, Formel IV. *B.* Durch Kondensation von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit 2.4-Diamino-m-xylol in heißem



Alkohol und nachfolgendes längeres Kochen mit verd. Alkohol (NOELTING, THESMAR, *B.* 35, 648). — Braunrote Nadeln. *F*: 241—242°. Leicht löslich in Alkohol mit grüner Fluorescenz, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Färbt tannierte Baumwolle und Seide intensiv violettrot.

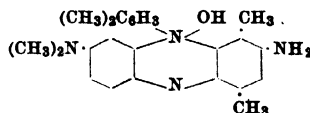
4. **2.7-Diamino-1.4-dimethyl-phenazin** $C_{14}H_{14}N_4$, Formel V.

2-Amino-7-dimethylamino-1.4-dimethyl-phenazin $C_{16}H_{18}N_4$, Formel VI. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und 2.6-Diamino-p-xylol in heißem Alkohol (NOELTING,



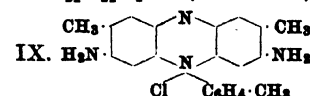
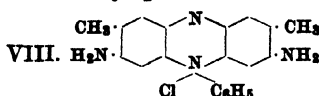
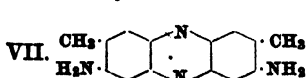
THESMAR, *B.* 35, 648). — Hellgelbe Nadeln. *F*: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Färbt tannierte Baumwolle und Seide intensiv violett.

9-[2.5-Dimethyl-phenyl]-2-amino-7-dimethylamino-1.4-dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{28}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und p-Xylidin (HARDIN, *B.* 33, 1216). — Nitrat $C_{24}H_{27}N_4 \cdot NO_3$. Grünlichbraune Nadeln.



5. **3.6-Diamino-2.7-dimethyl-phenazin** $C_{14}H_{14}N_4$, Formel VII.

Safranin des Handels. Gemisch wechselnder Zusammensetzung; Hauptbestandteile: **10-Phenyl-3.6-diamino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid** $C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl$ (Formel VIII), **10-o-Tolyl-3.6-diamino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid** $C_{21}H_{21}N_4 \cdot Cl$ (Formel IX)



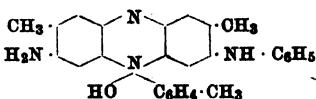
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

neben anderen Homologen oder Isomeren¹⁾). Literatur siehe in *Schultz, Tab.*, 7. Aufl. No. 967. — Zur Darstellung führt man o-Toluidin durch Behandeln mit salpetriger Säure in 5-o-Toluol-azo-2-amino-toluol über, reduziert dieses mit Zinkstaub oder Eisenpulver + Salzsäure und oxydiert das erhaltene Gemisch von p-Toluyldiamin und o-Toluidin in Gegenwart von Anilin mit Kaliumdichromat oder Braunstein (A. W. HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 527; vgl. BINDSCHEDLER, *B.* 13, 207; 16, 864; WITT, *B.* 10, 874; 12, 939; NIETZKI, *B.* 16, 464; JAUBERT, *B.* 28, 273; Höchster Farb., D.R.P. 108497; *C.* 1900 I, 1183; *Frdl.* 5, 540; BASF, D.R.P. 61692; *Frdl.* 3, 794; vgl. J. WALTER, Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation [Hannover 1903], S. 21 ff., 291 ff.; H. E. FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 192; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 323). — Rotbraunes Pulver. Löslich in Wasser mit roter Farbe (LANDAUER, *B.* 11, 1772). Die Lösung von Safranin in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen erst blau, dann violett (Ho., G.; vgl. L.). Lichtabsorption dieser Lösungen: L. — Liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Schwefelsäure 2-Methylaposafranin (S. 341), 2,7-Dimethylaposafranin (S. 344) und eine nicht isolierte Verbindung (KEHRMANN, WETTER, *B.* 31, 966). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BEYER & KEGEL, D.R.P. 38310; *Frdl.* 1, 541; BASF, D.R.P. 61692, 85690; *Frdl.* 3, 794; 4, 806; CASSELLA & Co., D.R.P. 78875, 85932, 95668; *Frdl.* 4, 803, 804, 805; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 83312; *Frdl.* 4, 805; MICHEL, D.R.P. 88547; *Frdl.* 4, 817; KALLE & Co., D.R.P. 89590; *Frdl.* 4, 817; DAHL & Co., D.R.P. 91721; *Frdl.* 4, 807; Höchster Farb., D.R.P. 92015, 108497; *C.* 1900 I, 1183; *Frdl.* 4, 808; 5, 540; BAYER & Co., D.R.P. 95483; *C.* 1898 I, 814; *Frdl.* 5, 535.

Salze. Die nachfolgend beschriebenen Salze sind vermutlich Gemische. Die in der Literatur diskutierten Bruttoformeln haben daher keine Bedeutung. — Chlorid. Gelbrote Nadeln (KNECHT, HIBBERT, *B.* 38, 3323; vgl. A. W. HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 527). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; die alkoh. Lösung ist intensiv gelbrot und zeigt eine charakteristische Fluoreszenz (Ho., G.). Quantitative Bestimmung mit Titantrichlorid: KN., HI. — Nitrat. Rotbraune Nadeln. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Ho., G.). — Chloroplatinat. Gelbrote Krystalle; fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (Ho., G.; vgl. BARBIER, SISLEY, *A. ch.* [8] 13, 128; *Bl.* [3] 35, 1280). — Pikrat. Braunrote Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (Ho., G.).

Über N-Alkyl-Derivate des Safranins und ihre Verwendung in der Farbstoffindustrie vgl. BAYER & Co., D.R.P. 87175, 88954, 90256; *Frdl.* 4, 404, 406, 407; Höchster Farb., D.R.P. 99574, 104906, 105433, 108497; *C.* 1899 I, 158; II, 1036; 1900 I, 379, 1183; *Frdl.* 5, 536, 537, 538, 540; KALLE & Co., D.R.P. 128618; *C.* 1902 I, 609; *Frdl.* 6, 943.

10-p-Tolyl-3-amino-6-anilino-2,7-dimethyl-phen-
asiumhydroxyd $C_{27}H_{28}ON_4$, s. nebenstehende Formel¹⁾. —
Chlorid $C_{27}H_{28}N_4 \cdot Cl$. Als solches ist das Hydrochlorid des
Mauveins, Bd. XII, S. 132 aufzufassen (vgl. *Schultz, Tab.*,
7. Aufl. No. 971; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 328).



7. Diamine $C_nH_{2n-18}N_4$.

3,3'-Diamino-diindolyl-(2,2') $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{C}(\text{NH}_2) \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \\ \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4$.

3,3'-Dianilino-diindolyl-(2,2') $C_{26}H_{22}N_4 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_5) \\ \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Neben Indigo-dianil beim Erhitzen von Indigo mit Anilin in Gegenwart von wasserfreier Borsäure (GRANDMOUGIN, DESSOULAVY, *B.* 42, 3640). Durch Reduktion von Indigo-dianil mit $Na_2S_2O_4$ -Lösung in Pyridin (G., D.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist in trockenem Zustand luftbeständig; oxydiert sich in Lösung allmählich unter Blaufärbung.

3,3'-Di-p-toluidino-diindolyl-(2,2') $C_{30}H_{26}N_4 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \\ \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Durch Reduktion von Indigo-bis-p-tolylimid mit $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, DESSOULAVY, *B.* 42, 3641). — Nadeln.

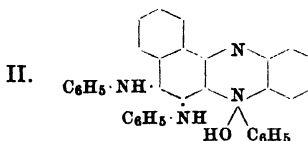
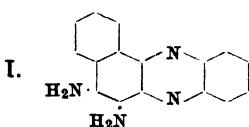
¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

²⁾ Parasafranin von PERKIN (*Soc.* 35, 728) s. Bd. XII, S. 132.

8. Diamine $C_nH_{2n-20}N_4$.1. Diamine $C_{16}H_{12}N_4$.

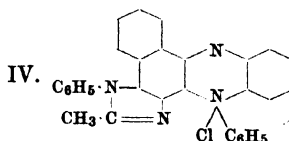
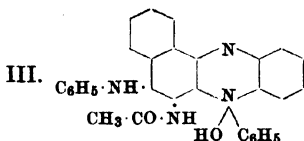
1. **3,4-Diamino-1,2-benzo-phenazin** (5,6-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel I.

3,4-Dianilino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3,4-dianilino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-5-anilino-rosindulin $C_{34}H_{26}ON_4$, Formel II¹⁾. — Anhydrobase $C_{34}H_{24}N_4$. B. Bei der Oxydation von 1,2,3,4-Tetraanilino-



naphthalin oder von 2,3-Dianilino-naphthochinon-(1,4)-dianil (?) (Bd. XIV, S. 172) mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 254). Fast schwarze Blättchen (aus Benzol). F: 192°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün und wird beim Verdünnen rotviolett.

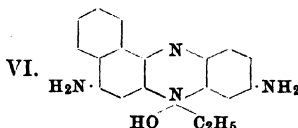
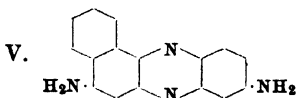
3-Anilino-4-acetamino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-anilino-4-acetamino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-5-acetamino-rosindulin $C_{30}H_{24}O_2N_4$, Formel III¹⁾. — Chlorid $C_{30}H_{23}ON_4 \cdot Cl$. B. Durch Einw. von Anilin



auf 10-Phenyl-3-chlor-4-acetamino-1,2-benzo-phenaziniumchlorid (S. 360) in wäßrig-alkoholischer Lösung in der Kälte (KEHRMANN, BARCHE, B. 33, 3073). Metallisch grüne Nadeln. Geht in Lösung rasch in die Verbindung der Formel IV (Syst. No. 4030) über.

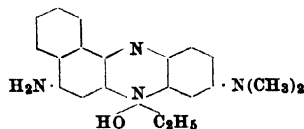
2. **3,6-Diamino-1,2-benzo-phenazin** (3,6-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel V.

3,6-Diamino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3,6-diamino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{18}ON_4$, Formel VI¹⁾. — Chlorid $C_{18}H_{17}N_4 \cdot Cl$. B. Aus



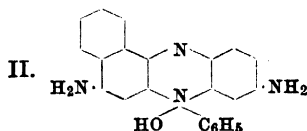
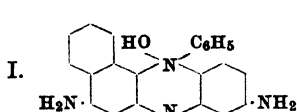
10-Äthyl-3-amino-6-acetamino-1,2-benzo-phenaziniumchlorid (S. 408) beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure und nachfolgenden Fällen mit Natriumchlorid (SCHAPOSCHNIKOW, Ж. 30, 552; C. 1898 II, 920). Metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Fluoresciert gelb. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Alkalien eine Base, die sich in Äther mit gelblicher Farbe und grünlicher Fluoreszenz löst. — $2C_{18}H_{17}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelrotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

3-Amino-6-dimethylamino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-6-dimethylamino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{30}H_{28}ON_4$, Formel VII¹⁾. — Chlorid. B. Beim Erhitzen des Carbonats des 10-Äthyl-6-dimethylamino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyds oder der daraus durch Erwärmen mit Natriumdisulfid-Lösung gewonnenen Sulfonsäure mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 150–160° und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure (AGFA, D. R. P. 97118, 103687; Frdl. 5, 355, 363). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Färbt tannierte Baumwolle blautrot.



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331–333.

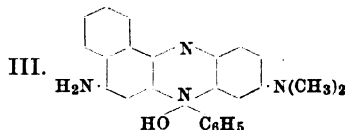
3.6-Diamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3.6-diamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{15}ON_4$, Formel I¹⁾. — Chlorid $C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl$. *B.* Durch Reduktion von 9-Phenyl-6-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (S. 357) mit Zinnchlorür und Salzsäure, Behandeln des entstandenen Zinnchlorid-Doppelsalzes mit Natrium-acetat-Lösung, Oxydation mit Luft und Umsetzung mit Salzsäure und Natriumchlorid (KEHRMANN, LEVY, *B.* 31, 3105). Dunkelvioletten, bronzeglänzende Krystalle (aus verd. Salzsäure). Löslich in Schwefelsäuremonohydrat mit rotvioletter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser grün, auf Zusatz von viel Wasser kornblumenblau, beim Neutralisieren rotviolett. — $2C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Blauschwarzer, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.



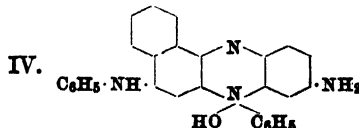
3.6-Diamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-diamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Amino-rosindulin (Naphthophenosafranin) $C_{22}H_{15}ON_4$, Formel II¹⁾. — Chlorid $C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl + H_2O$. *B.* Beim Abdampfen von 3-Acetamino-rosindulinchlorid (S. 408) mit Salzsäure und Alkohol (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* 30, 1566; SCH., *Ж.* 29, 562; *C.* 1898 I, 723). Cantharidengrüne Krystallkörner. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit ponceauroter Farbe und orangegelber Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die beim Verdünnen erst in Schmutziggelb, dann in Rosa übergeht (K., SCH.; SCH.). Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 541) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 31, 2484). — $2C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelroter, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (K., SCH.; SCH.).

Eine als 3-Amino-rosindulinchlorid angesehene Verbindung (braune, metallglänzende Nadeln, löslich in Wasser mit fuchsinroter Farbe; $2C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$) erhielten BARBIER, SISLEY (*Bl.* [3] 35, 1281; *A. ch.* [8] 13, 129) beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 4-Amino-azobenzol-hydrochlorid und Phenol bis auf 180°.

3-Amino-6-dimethylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-6-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Dimethylamino-rosindulin $C_{24}H_{23}ON_4$, Formel III¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht neben überwiegenden Mengen 10-Phenyl-6-dimethylamino-3-[4-dimethylamino-anilin]-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (S. 409) beim Erwärmen von 1 Mol p-Nitroso-dimethylanilin mit 1 Mol salzsaurem α -Naphthylamin und viel Anilin auf dem Wasserbad; man erhält die freie Base beim Behandeln des Chlorids mit heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (O. FISCHER, HEPP, *Z. f. Farben- u. Textil-Chemie* 1, 437; *C.* 1902 II, 804; vgl. F., H., *A.* 272, 323; 286, 221). — Rote, metallglänzende Prismen mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Etwas löslich in reinem, fast unlöslich in alkalihaltigem Wasser. Zieht Kohlendioxyd an. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck auf 160—170° 3-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 541). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 140—150° unter Druck erhält man 3-Dimethylamino-rosindon (S. 438) und 3-Oxy-rosindon. Liefert beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin-hydrochlorid in Alkohol unter Druck auf 160—170° das Chlorid des N-[4-Amino-phenyl]-3-dimethylamino-rosindulins (S. 408). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Die Salze färben blautichig rot. — Chlorid $C_{24}H_{21}N_4 \cdot Cl$. Grünglänzende Nadeln oder Prismen (aus 70%igem Alkohol). Die rote alkalische Lösung fluoresciert braungelb. — Bromid. Cantharidengrüne Blättchen (aus verd. Alkohol). — Nitrat $C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). — $C_{24}H_{21}N_4 \cdot Cl + AuCl_3$. Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich. — $2C_{24}H_{21}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Grünglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich.



6-Amino-3-anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-3-amino-rosindulin $C_{28}H_{23}ON_4$, Formel IV¹⁾. — Anhydrobase $C_{28}H_{20}N_4$. *B.* Durch Erhitzen von α -Nitroso- β -naphthylamin (Bd. VII, S. 717) und p-Phenylendiamin-hydrochlorid mit überschüssigem Anilin auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumcarbonat (O. FISCHER, HEPP, *A.* 272, 319; 286, 221). Entsteht analog aus Anilinonaphthochinonanil (Bd. XIV, S. 163), p-Phenylendiamin-hydrochlorid und Anilin (F., H., *A.* 272,

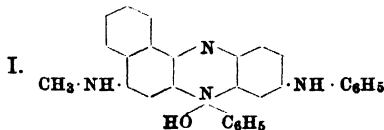


¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

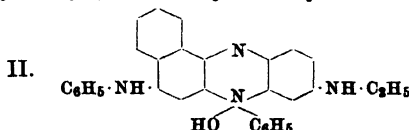
320). Metallisch grünlänzende Blättchen (aus Benzol + Methanol). F: 147° (Zers.). Löslich in Äther mit roter, in Benzol und Alkohol mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit grüner, beim Verdünnen in Rotviolett übergehender Farbe. Gibt mit Eisessig und konz. Salzsäure beim Erhitzen auf 180—190° 3-Amino-rosindon (S. 438), beim Erhitzen auf 220° bis 225° 3-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 541) (F., H., A. 272, 321, 322).

Nach O. FISCHER, HEPP (B. 36, 1810 Anm.) ist das ursprünglich abweichend formulierte Anilinoisorosindulin, dessen Chlorid beim Kochen von Isorosindulinchlorid (S. 361) mit Anilin und Anilin-hydrochlorid in Alkohol entsteht (F., H., B. 29, 2757), vielleicht mit der vorstehend beschriebenen Verbindung identisch. — Die Anhydrobase löst sich in Eisessig mit violetter, in konz. Salzsäure mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig roter, bei Verdünnung mit Wasser über Blau in Violettrot übergehender Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig geringe Mengen 3-Oxy-rosindon (F., H., B. 36, 1810 Anm.). — Anhydrobase $C_{28}H_{20}N_4$. B. Durch Behandeln des Chlorids mit Ammoniak in verd. Alkohol (F., H., B. 29, 2757). Braunrote, bläulich schimmernde Nadeln (aus Benzol). F: 151—152° (Zers.). Löslich in Benzol mit gelbroter Farbe. — Chlorid $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl$. Grün-schimmernde Prismen (aus 60%igem Alkohol) (F., H., B. 29, 2757). Löslich in Alkohol mit roter Farbe.

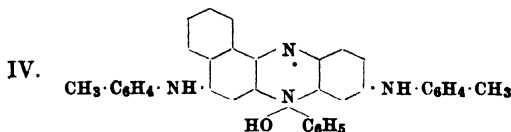
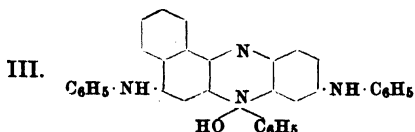
3-Methylamino-6-anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-methylamino-6-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Methyl-3-anilino-rosindulin $C_{29}H_{24}ON_4$, Formel I¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Aufbewahren einer alkoh. Lösung von 3 Mol salzsaurem 4-Nitroso-1-methylamino-naphthalin (Bd. VII, S. 727) und 2 Mol N,N'-Diphenyl-m-phenyldiamin (O. FISCHER, A. 266, 161). — Die Anhydrobase löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht. — Anhydrobase $C_{29}H_{22}N_4$. B. Beim Behandeln des Chlorids mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (F.). Goldgrüne Krystalle (aus Benzol). F: 225° (Zers.). — Chlorid $C_{29}H_{23}N_4 \cdot Cl$. Bronzeфарbene Krystallmasse.



6-Äthylamino-3-anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-äthylamino-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-3-äthylamino-rosindulin $C_{30}H_{26}ON_4$, Formel II¹⁾. B. Durch Behandeln einer heißen wäbrigen Lösung von N-Äthyl-isorosindulinchlorid (S. 362), Anilin und Natronlauge mit Luft (KEHRMANN, D. R. P. 183117; C. 1907 II, 864; Frdl. 8, 524). — Die freie Base bildet metallgrüne Krystalle und löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Chlorid $C_{30}H_{28}N_4 \cdot Cl$. Bronze glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle violett.



3.6-Dianilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-dianilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-3-anilino-rosindulin $C_{34}H_{30}ON_4$, Formel III¹⁾. B. Das Chlorid entsteht aus 3 Mol salzsaurem N-Phenyl-4-nitroso-naphthyl-



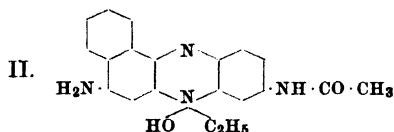
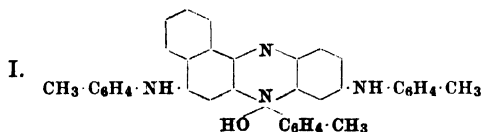
amin-(1) (Bd. XII, S. 210) und 2 Mol N,N'-Diphenyl-m-phenyldiamin in alkoh. Lösung (O. FISCHER, HEPP, A. 266, 219). Das Chlorid entsteht beim Kochen von N-Phenyl-3-chlor-rosindulinchlorid (S. 356) mit Anilin (KEHRMANN, HIBY, B. 34, 1093). — Die Base und das Chlorid lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung des Sulfats in Blau übergeht (F., H.E.; K., H.). — Beim Erhitzen des Chlorids mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck auf 200—220° entsteht 3-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 541) (F., H.E.). — Anhydrobase $C_{34}H_{28}N_4$. B. Durch Behandeln des in siedendem Alkohol gelösten Chlorids mit Natronlauge (F., H.E.) oder mit Soda-Lösung (K., H.). Grünlich schimmernde Blättchen (aus Benzol) oder messingglänzende Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Löslich in Alkohol mit blauer, in Benzol mit blauvioletter Farbe (F., H.E.). — Chlorid $C_{34}H_{29}N_4 \cdot Cl$. Blauviolette Krystallpulver (aus Alkohol) (F., H.E.), kupferglänzende Krystallkörner (aus Alkohol) (K., H.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Eisessig mit violettblauer Farbe (K., H.). Färbt Wolle und Seide blauviolett (K., H.).

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

Nach O. FISCHER, HEPP (*B.* 36, 1810 Anm.) ist das ursprünglich abweichend formulierte N-Phenyl-anilinoisrosindulin, dessen Anhydrobase beim Erhitzen von Isorosindulin mit Anilin und Anilinhydrochlorid auf 150—160° und Behandeln des entstandenen Chlorids mit siedendem alkoholischem Ammoniak (F., H., *B.* 29, 2757) entsteht, vielleicht mit der vorstehend beschriebenen Verbindung identisch. — Anhydrobase $C_{34}H_{24}N_4$. Benzolhaltige, dunkelbronzegänzende Nadeln (aus Benzol). Löslich in Benzol mit roter, in Eisessig mit blavioletter, in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen violett.

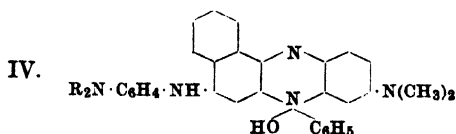
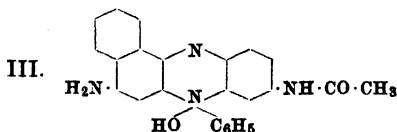
3.6-Di-p-toluidino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-di-p-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-p-Tolyl-3-p-toluidino-rosindulin $C_{36}H_{30}ON_4$, Formel IV¹⁾ (S. 407). *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von N-p-Tolyl-3-chlorrosindulinchlorid (S. 356) mit p-Toluidin auf Siedetemperatur (KEHRMANN, HIBY, *B.* 34, 1094). — Anhydrobase $C_{36}H_{28}N_4$. *B.* Durch Einw. von Soda-Lösung auf das in siedendem Alkohol gelöste Chlorid (K., H.). Metallisch grüngänzende Krystalle (aus Benzol + Alkohol). — Chlorid $C_{36}H_{30}N_4 \cdot Cl$. Bronzegänzende Krystalle (aus Alkohol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, beim Verdünnen in Blau übergehender Farbe. Färbt Wolle und Seide blau.

10-p-Tolyl-3.6-di-p-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{37}H_{32}ON_4$, Formel I¹⁾. — Chlorid $C_{37}H_{34}N_4 \cdot Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 10-p-Tolyl-6-chlor-3-p-toluidino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit p-Toluidin bis auf Siedetemperatur (KEHRMANN, KRATZLER, *B.* 34, 1105). Blaue, goldglänzende Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit indigoblauer Farbe. Liefert bei Einw. von Soda-Lösung eine Anhydrobase $C_{37}H_{30}N_4$. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser violettblau.



3-Amino-6-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{20}O_2N_4$, Formel II¹⁾. — Chlorid $C_{20}H_{18}ON_4 \cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln von 10-Äthyl-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit alkoh. Ammoniak unter Durchleiten von Luft (SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* 30, 552; *C.* 1898 II, 920). Grüne, metallglänzende Blättchen. Gibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure und nachfolgenden Fällen mit Natriumchlorid 10-Äthyl-3.6-diamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid.

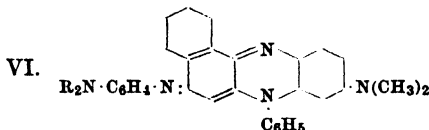
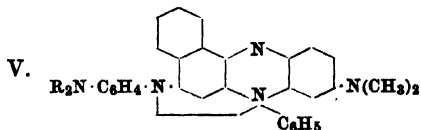
3-Amino-6-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Acetamino-rosindulin $C_{24}H_{20}O_2N_4$, Formel III¹⁾. *B.* Das (nicht näher beschriebene) Chlorid entsteht bei der Einw. von Ammoniak und Luft auf 10-Phenyl-6-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid in alkoh. Lösung (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* 30, 1566; SCH., *Ж.* 29, 562; *C.* 1898 I, 723). — Das Chlorid liefert beim Eindampfen mit Salzsäure und Alkohol 3-Amino-rosindulinchlorid. — $2C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotbrauner, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. Unlöslich in Wasser.



6-Dimethylamino-3-[4-amino-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-dimethylamino-3-[4-amino-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[4-Amino-phenyl]-3-dimethylamino-rosindulin $C_{30}H_{27}ON_5$, Formel IV (R = H)¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 3-Dimethylamino-rosindulinchlorid (S. 406) mit p-Phenylendiamin, p-Phenylendiaminhydrochlorid und Alkohol unter Druck auf 160—170° (O. FISCHER, HEPP, *Z. f. Farben- u. Textil-Chemie* 1, 438; *C.* 1902 II, 804). —

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

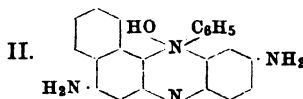
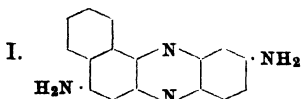
Die Anhydrobase und das Chlorid lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe. — Beim Erhitzen des Chlorids mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180—200° entstehen 3-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 541), 3-Dimethylamino-rosindon (S. 438), p-Phenylendiamin und Dimethylamin. — Anhydrobase $C_{30}H_{28}N_6$, Formel V bzw. VI ($R = H$). B. Durch Behandeln des Chlorids mit heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (F., H.). Rote Tafeln mit grünlichem Oberflächenschimmer (aus Pyridin + Ligroin). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Pyridin mit schmutzgröter Farbe. — Chlorid $C_{30}H_{28}N_6 \cdot Cl$. Grünglänzende Prismen (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in Wasser mit rotvioletter, in Alkohol mit violettblauer Farbe; die mit Mineralsäuren oder Eisessig angesäuerte alkoholische Lösung ist im durchfallenden Licht rot, im auffallenden blau.



6-Dimethylamino-3-[4-dimethylamino-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-dimethylamino-3-[4-dimethylamino-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[4-Dimethylamino-phenyl]-3-dimethylamino-rosindulin $C_{32}H_{31}ON_6$, Formel IV (S. 408) ($R = CH_3$)¹. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, A. 286, 223. — B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin und α -Naphthylaminhydrochlorid mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (F., H., A. 272, 323). Das Chlorid entsteht neben N,N-Dimethyl-isorosindulinchlorid (vgl. WITT, B. 21, 723) bei der Einw. von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin auf Phenyl- β -naphthylamin in heißem Eisessig (F., H., A. 286, 224). — Die Lösung der Anhydrobase in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst schmutzig braun, dann rotviolett (F., H., A. 272, 324). — Die Anhydrobase gibt beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck auf 180° 3-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 541) (F., H., A. 286, 223). — Anhydrobase $C_{32}H_{29}N_6$, Formel V bzw. VI ($R = CH_3$). B. Durch Behandeln des Chlorids mit Natronlauge (F., H., A. 272, 323). Fast schwarze, im durchfallenden Licht rote, grün bronzeglänzende Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 270°. — Chlorid. Dunkelviolettes, bronzeglänzendes Pulver. Löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe (F., H., A. 272, 323). — Nitrat $C_{32}H_{30}N_6 \cdot NO_3 + HNO_3$. Grüne Blättchen. Löslich in absol. Alkohol mit blauer Farbe; verdünnte alkoholische Lösungen fluorescieren braunrot; mit Mineralsäuren versetzte alkoholische Lösungen sind im durchfallenden Licht rot, im auffallenden blau.

3. 3.7-Diamino-1.2-benzo-phenazin (2.6-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{14}N_4$, Formel I.

3.7-Diamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3.7-diamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{18}ON_4$, Formel II¹. — Chlorid $C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl + H_2O$.



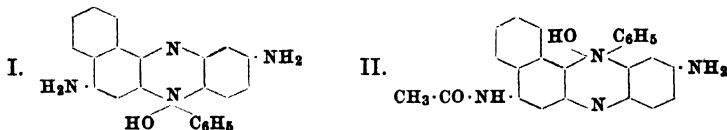
B. Bei tropfenweisem Zusatz von Wasser zu einer Lösung von 9-Phenyl-7-amino-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (S. 410) in konz. Schwefelsäure (KEHRMANN, AEBI, B. 32, 934). Grünblaue, stahlgänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol mit grünlichblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird bei Zusatz von Wasser fuchsinrot, beim Neutralisieren grünblau. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 9-Phenyl-7-amino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumsulfat. — Chlorid-hydrochlorid. Dunkelviolettes Krystallkörner. Wird durch Wasser in das vorangehende Salz übergeführt. — $2C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Stahlglänzendes, fast schwarzes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

3.7-Diamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.7-diamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-rosindulin $C_{22}H_{18}ON_4$, Formel I (S. 410)¹. — Chlorid $C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl$. B. Durch Reduktion von 2-Nitro-rosindulin (S. 358) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, B. 31, 3079). Dunkelviolettes, kupferglänzendes Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser mit blauvioletter, in Alkohol mit blauer Farbe. Gibt mit Alkalilaugen eine violettblaue, krystallinische, in Wasser lösliche Base, die an der Luft rasch in ein Carbonat übergeht. Die grüne Lösung in

¹) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

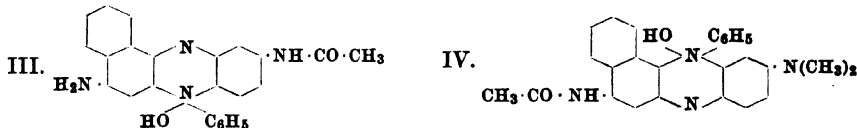
konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von wenig Wasser gelblichrot, bei Zusatz von viel Wasser oder beim Neutralisieren violett. — $2C_{22}H_{17}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelblaues Krystallpulver.

7-Amino-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-amino-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_2N_4$, Formel II¹⁾.
B. Das Chlorid entsteht bei abwechselndem Einleiten von Ammoniak und Luft in eine alkoh.



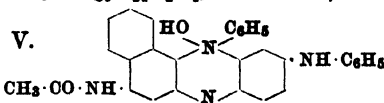
Lösung von 9-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (KEHRMANN, AEBI, B. 32, 934). — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Cl + H_2O$. Rotviolette, metallglänzende Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert rot. Die schmutzig violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst grün, dann violett. Bei tropfenweisem Zusatz von Wasser zu der Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 9-Phenyl-3.7-diamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (S. 409). — Nitrat. Rotviolette Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelbraunrote, metallischglänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

3-Amino-7-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-7-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Acetamino-rosindulin $C_{24}H_{20}O_2N_4$, Formel III¹⁾. B. Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Acetanhydrid auf 2-Amino-rosindulinchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, B. 31, 3080). — Anhydrobase $C_{24}H_{18}ON_4$. B. Durch Einw. von Natriumcarbonat auf die wäßr. Lösung des Chlorids (K., R., F.). Rotbraun, krystallinisch. — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Cl$. Braune Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert feuerrot. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz rot.



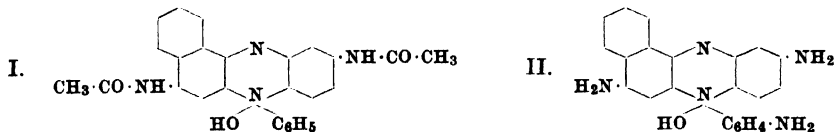
7-Dimethylamino-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-dimethylamino-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{26}H_{24}O_2N_4$, Formel IV¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Verdunsten einer alkoh. Lösung von 9-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid und Dimethylamin an der Luft (KEHRMANN, AEBI, B. 32, 936). — Das Chlorid gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 9-Phenyl-7-dimethylamino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumsulfat. — Chlorid $C_{26}H_{23}ON_4 \cdot Cl + H_2O$ (bei 150°). Blaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig rot und wird auf Wasserzusatz erst grün, dann blau. — Nitrat $C_{26}H_{23}ON_4 \cdot NO_3 + H_2O$ (bei 120°). Blaue Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{26}H_{23}ON_4 \cdot Cl + AuCl_3$. Dunkelblau, wird langsam krystallinisch. — $2C_{26}H_{23}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelblaue Nadeln. Unlöslich in Wasser.

7-Anilino-3-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-anilino-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{30}H_{24}O_2N_4$, Formel V¹⁾. B. Das Chlorid entsteht beim Aufbewahren einer alkoh. Lösung von 9-Phenyl-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid und Anilin an der Luft (KEHRMANN, AEBI, B. 32, 937). — Anhydrobase $C_{30}H_{22}ON_4$. B. Durch Zusatz von Soda-Lösung zu einer wäßr. Lösung des Chlorids (K., A.E., B. 32, 938). Dunkelblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — Chlorid $C_{30}H_{23}ON_4 \cdot Cl$. Dunkelblaue, kupferglänzende Täfelchen (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol mit dunkelblauer Farbe. Die gelblich-grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser blau. — Nitrat $C_{30}H_{23}ON_4 \cdot NO_3$. Blaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{30}H_{23}ON_4 \cdot Cl + AuCl_3$. — $2C_{30}H_{23}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelblaue, mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser.



¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

3.7-Bis-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.7-bis-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-2-acetaminorosindulin $C_{26}H_{23}O_3N_4$, Formel I¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 2-Aminorosindulinchlorid oder von 2-Acetaminorosindulinchlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, *B.* 31, 3081). — Anhydrobae $C_{26}H_{20}O_2N_4$. *B.*

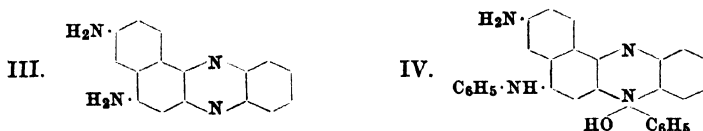


Beim Behandeln des Chlorids mit Natriumcarbonat (K., R., F., *B.* 31, 3082). Violette Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe. Geht an feuchter Luft langsam in ein Carbonat über. — Chlorid $C_{26}H_{21}O_2N_4 \cdot Cl$. Mikroskopische Blättchen mit gelbem Metallglanz (aus verd. Salzsäure). Löslich in heißem Wasser und Alkohol mit hellroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter, beim Verdünnen in Hellrot übergehender Farbe. — $2C_{26}H_{21}O_2N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune, mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser.

10-[4-Amino-phenyl]-3.7-diamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2.13-Diamino-rosindulin $C_{22}H_{19}ON_5$, Formel II¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Reduktion von 10-[4-Amino-phenyl]-7-nitro-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, *B.* 31, 3086). — Die Anhydrobase löst sich in 100%iger Schwefelsäure mit violetter, in gewöhnlicher konzentrierter oder 50%iger Schwefelsäure mit grüner Farbe; die Lösungen werden bei starkem Verdünnen mit Wasser hellrot, beim Neutralisieren blaviolett. — Anhydrobase. *B.* Durch Behandeln des Chlorids mit wäßr. Natronlauge (K., R., F.). Violettblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Chlorid $C_{22}H_{18}N_5 \cdot Cl$. Schwarzviolette Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit blavioletter Farbe; die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von wenig Salzsäure hellrot.

4. 3.4'-Diamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]²⁾ (6.8-Diamino-naphtho-phenazin) $C_{16}H_{13}N_4$, Formel III.

4'-Amino-3-anilino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-4'-amino-3-anilino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], N-Phenyl-8-amino-rosindulin $C_{28}H_{22}ON_4$, Formel IV¹⁾. — Chlorid. *B.* Durch Eindampfen von N-Phenyl-8-



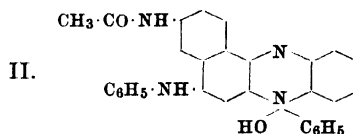
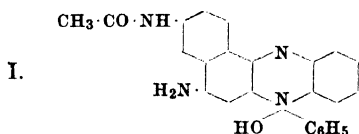
acetaminorosindulinchlorid (S. 412) mit Alkohol und etwas Salzsäure (KEHRMANN, SILBERSTEIN, *B.* 33, 3303). Grünglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün und wird beim Verdünnen mit Wasser fuchsinrot. — $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl + HCl$. Krystalle (aus Salzsäure).

3-Amino-4'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-4'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], 8-Acetaminorosindulin $C_{24}H_{20}O_2N_4$, Formel I (S. 412)¹⁾. — Bromid $C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Br$. *B.* Durch Erwärmen von 10-Phenyl-4'-acetamino-3-methoxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniummethylsulfat] mit Alkohol und etwas Ammoniak bis auf Siedetemperatur und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Natriumbromid (KEHRMANN, SILBERSTEIN, *B.* 33, 3305). Ziegelrote, metallisch grünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol mit gelblicherer Farbe und ziegelroter Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser erst in Grün, dann in Rot übergeht. — Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$. Rotes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser.

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

²⁾ Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

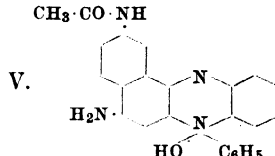
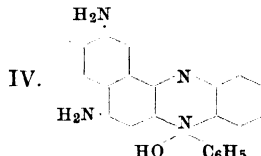
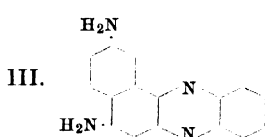
3 - Anilino - 4' - acetamino - [benzo - 1'2':1.2 - phenazin] - hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-3-anilino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], N-Phenyl-8-acetamino-rosindulin $C_{30}H_{24}O_2N_4$, Formel II¹⁾. *B.* Das Chlorid entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 2-Amino-diphenylamin auf 4-Anilino-6-acetamino-naphthochinon-(1.2) (Bd. XIV, S. 261) bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig; man erhält das freie



Hydroxyd durch Behandeln des Chlorids mit wäßrig-alkoholischer Soda-Lösung (KEHRMANN, SILBERSTEIN, *B.* **33**, 3302). — Braunrote, messingglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser. — Das Chlorid gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 175—180°, Neutralisieren mit Ammoniumcarbonat und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid 8-Acetamino-rosindon (S. 439). — Chlorid $C_{30}H_{23}ON_4 \cdot Cl$. Goldglänzende, dunkelrote Prismen (aus Alkohol). Löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und verd. Säuren mit gelblich-fuchsinroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichgrün und wird bei Zusatz von Wasser erst rot, dann unter Abscheidung des Sulfats farblos.

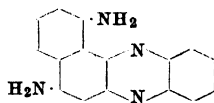
5. 3.5' - Diamino - [benzo - 1'2':1.2 - phenazin]²⁾ (6.9-Diamino-naphtho-phenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel III.

3.5' - Diamino - [benzo - 1'2':1.2 - phenazin] - hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-3.5' - diamino - [benzo - 1'2':1.2 - phenaziniumhydroxyd], 9 - Amino - rosindulin $C_{22}H_{18}ON_4$, Formel IV. — Chlorid. *B.* Aus 2-Amino-diphenylamin und 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2) (Bd. XIV, S. 262) in heißer verdünnter Salzsäure (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3289). Violettbraune Nadeln. Die wäßr. Lösung ist schmutzig violettrot und wird auf Zusatz von etwas Salzsäure rot.



3 - Amino - 5' - acetamino - [benzo - 1'2':1.2 - phenazin] - hydroxyphenylat - (10), 10-Phenyl-3-amino-5'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], 9 - Acet-amino - rosindulin $C_{24}H_{20}O_2N_4$, Formel V. — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_4 \cdot Cl$. *B.* Aus 9-Amino-rosindulinchlorid (s. o.) und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3289). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 10-Phenyl-5'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] an der Luft (K., St., *B.* **33**, 3290). Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird beim Verdünnen rot, beim Neutralisieren schmutzig violettrot. — Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$. Zinnoberrotes Pulver. Fast unlöslich in Wasser.

6. 3.6' - Diamino - [benzo - 1'2':1.2 - phenazin] (6.10-Di-amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erwärmen der Diacetylverbindung (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* **34**, 1233). — Gelbrote, messingglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol mit orangefarbener Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb und wird bei Wasserzusatz zinnoberrrot, beim Neutralisieren schmutzig violettrot.



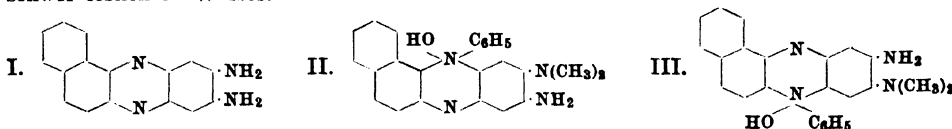
3.6' - Bis - acetamino - [benzo - 1'2':1.2 - phenazin] $C_{26}H_{20}O_4N_4 = N_2C_{10}H_8(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.2) (Bd. XIV, S. 263) und o-Phenylendiamin-hydrochlorid in verd. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* **34**, 1232). — Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in siedendem Nitrobenzol; die Lösungen sind citronengelb. — Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz ziegelrot.

¹⁾ Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. S. 331—333.

²⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

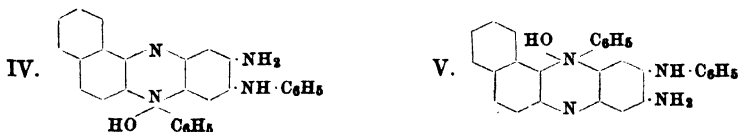
7. **6,7-Diamino-1,2-benzo-phenazin** (2,3-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel I.

6-Amino-7-dimethylamino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-amino-7-dimethylamino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{22}ON_4$, Formel II. *B.* Beim Eindunsten einer Suspension des Zinndoppelsalzes des 9-Phenyl-6-amino-1,2-benzo-phenaziniumchlorids in wäßrig-alkoholischer Dimethylamin-Lösung an der Luft (KEHRMANN, LEVY, *B.* 31, 3102). — Beim Verschmelzen des Chlorids mit o-Phenylendiamin und Benzoesäure entsteht ein violetter Farbstoff. — Dichromat $(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$. Braunschwarzer flockiger Niederschlag. Schwer löslich. — Nitrat $C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3 + H_2O$ (bei 110°). Grün-glänzende Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren in Blau übergeht. Die blauschwarze Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz erst grünlichblau, dann violett, beim Neutralisieren gelblich fuchsinrot. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{21}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Blauschwarze Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.



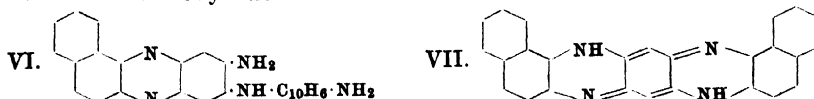
7-Amino-6-dimethylamino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-amino-6-dimethylamino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, *N,N*-Dimethyl-2-amino-isorosindulin $C_{24}H_{22}ON_4$, Formel III. *B.* Beim Eindunsten einer Suspension von 10-Phenyl-7-amino-1,2-benzo-phenaziniumchlorid oder von dessen Zinndoppelsalz in wäßrig-alkoholischer Dimethylamin-Lösung an der Luft (KEHRMANN, *B.* 33, 407). — Dichromat $(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelviolettbraunes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. Metallgrüne Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter, bei Zusatz von viel verdünnter Mineralsäure in Violettblau übergehender Farbe. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{21}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelbraunes, metallglänzendes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser.

7-Amino-6-anilino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-amino-6-anilino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd, *N*-Phenyl-2-amino-isorosindulin $C_{28}H_{22}ON_4$, Formel IV. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eindunsten einer mit Anilin versetzten alkoholischen Suspension von 10-Phenyl-7-amino-1,2-benzo-phenaziniumchlorid an der Luft (KEHRMANN, *B.* 33, 408). — Anhydrobase $C_{28}H_{20}N_4$. *B.* Durch Behandeln des Chlorids mit Natriumcarbonat in verd. Alkohol (K.). Rotbraune, metallisch grün-glänzende Krystalle. — Chlorid $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl$. Grün-glänzende Krystalle (aus 90%igem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol mit fuchsinroter Farbe. Die grünlich-blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst ultramarinblau, dann violettrot.



6-Amino-7-anilino-1,2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-amino-7-anilino-1,2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{28}H_{22}ON_4$, Formel V. — Chlorid $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Luft auf ein Gemisch aus Anilin und dem Zinndoppelsalz des 9-Phenyl-6-amino-1,2-benzo-phenaziniumchlorids (KEHRMANN, LEVY, *B.* 31, 3103). Bronze-glänzende Krystalle (aus Alkohol + etwas Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in siedendem verdünntem Alkohol mit violetter Farbe, sehr schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Die grünlichbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz erst blauviolett, dann rotviolett.

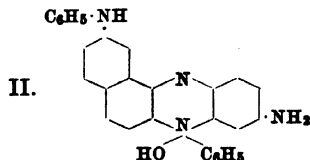
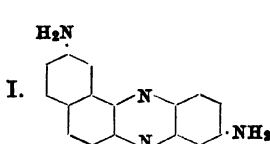
7-Amino-6-[1(?) -amino-naphthyl-(2?) -amino]-1,2-benzo-phenazin $C_{26}H_{16}N_5$, Formel VI. *B.* Durch Oxydation von salzsaurem 1,5-Diamino-2,4-bis-[1(?) -amino-naphthyl-



(2?) -benzol (Bd. XIII, S. 338) in wäßr. Lösung mit Luft oder besser mit Eisenchlorid (NIETZKI, VOLLENBRUCK, *B.* 37, 3889). — Orange-gelb. — Geht bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure in die Verbindung der Formel VII (Syst. No. 4034) über. — $C_{26}H_{16}N_5 + 2HCl$. Braune Krystalle.

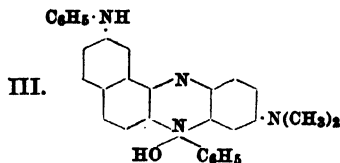
8. **6.5'-Diamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]**¹⁾ (3.9-Diamino-naphtho-phenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel I.

6-Amino-5'-anilino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-5'-anilino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], 9-Anilino-isorosindulin $C_{28}H_{22}ON_4$, Formel II. B. Das Chlorid-hydrochlorid entsteht aus N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) und p-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) in siedender alkoholischer

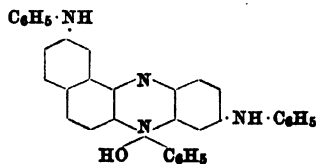


Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 325). — Die Anhydrobase löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen über Grün in Violett übergeht. — Anhydrobase $C_{28}H_{20}N_4$. B. Durch Behandeln des Chlorid-hydrochlorids mit wäbr. Natronlauge (F., H.). Bronzeglänzende Krystalle (aus Benzol). Löslich in Alkohol mit schmutzig violetter Farbe. — Chlorid-hydrochlorid $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl + HCl$. Bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol mit violetter, in Chloroform mit blauer Farbe. — $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Dunkelblaue Krystalle.

6-Dimethylamino-5'-anilino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-dimethylamino-5'-anilino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], N.N'-Dimethyl-9-anilino-isorosindulin $C_{30}H_{26}ON_4$, Formel III. B. Das Chlorid-hydrochlorid entsteht aus N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) und p-Nitroso-dimethylanilin in siedender alkoholischer Salzsäure; man erhält das freie Hydroxyd durch Behandeln des Salzes mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 329; vgl. a. DURAND, HUGUENIN, D.R.P. 40886; *Frdl.* 1, 280). — Bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Äther und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die beim Verdünnen über Rotviolett in Blau übergeht (F., H.). — Chlorid-hydrochlorid $C_{30}H_{25}N_4 \cdot Cl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser (F., H.).

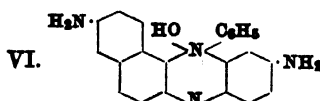
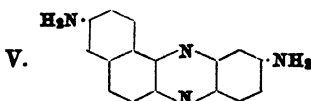


6.5'-Dianilino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6.5'-dianilino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], N-Phenyl-9-anilino-isorosindulin $C_{34}H_{28}ON_4$, Formel IV. B. Das IV. Chlorid entsteht aus N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) und 4-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 207) in siedender alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 327). — Die Anhydrobase löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, die beim Verdünnen in Blau übergeht. — Das Chlorid gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck auf 180° 9-Oxy-isorosindon (Bd. XXIII, S. 543). — Anhydrobase $C_{34}H_{26}N_4$. B. Durch Behandeln des Chlorids mit wäbr. Natronlauge (F., H.). Löslich in Alkohol und Chloroform; die Lösung in Chloroform ist blau. — Chlorid $C_{34}H_{27}N_4 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). — $2C_{34}H_{27}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Bronzeglänzende Krystalle. Löslich in Alkohol mit blauer Farbe.



9. **7.4'-Diamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]**¹⁾ (2.8-Diamino-naphtho-phenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel V.

7.4'-Diamino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7.4'-diamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{28}H_{22}ON_4$, Formel VI. — Chlorid

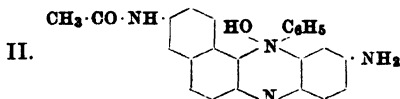
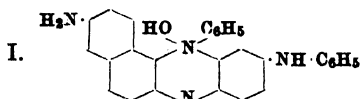


$C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl$. B. Durch Kochen von 9-Phenyl-7-amino-4'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] mit verd. Salzsäure (KEHRMANN, RAVINSON, B. 32, 931). Metallgrüne Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser erst grün, dann blau, zuletzt violett. — $2C_{23}H_{21}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelvioletter, kristallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

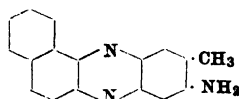
4'-Amino-7-anilino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4'-amino-7-anilino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{28}H_{22}ON_4$, Formel I. — Chlorid $C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl$. B. Durch Kochen von 9-Phenyl-7-anilino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] mit Alkohol und etwas Salzsäure (KEHRMANN, RAVINSON, B. 32, 931). Kupferglänzende Nadeln. Löslich in Alkohol und in siedendem Wasser mit blauer Farbe. Die gelblichgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst blaugrün, dann blau. — $2C_{28}H_{21}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Blaues, kupferglänzendes Krystallpulver.



7-Amino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-amino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{24}H_{20}O_2N_4$, Formel II. — Chlorid. B. In geringer Menge beim Verdunsten einer Lösung von 9-Phenyl-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] in wäbrig-alkoholischem Ammoniak an der Luft (KEHRMANN, RAVINSON, B. 32, 931). Dunkelrote, messingglänzende Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit dunkelroter Farbe und roter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzigröt und wird auf Wasserzusatz erst grün, dann rot.

7-Anilino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-anilino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{30}H_{24}O_2N_4$, Formel III. B. Aus 9-Phenyl-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] durch Einw. von Anilin und Natronlauge in alkoh. Lösung an der Luft; man erhält die freie Base beim Behandeln des in siedendem verdünntem Alkohol gelösten Chlorids mit Natriumcarbonat (KEHRMANN, RAVINSON, B. 32, 930). — Fast schwarzes, bronzeglänzendes Krystallpulver. — Chlorid $C_{30}H_{23}ON_4 \cdot Cl$. Kupferglänzendes, mikrokristallinisches Pulver (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol und in Essigsäure mit schwarzblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün und wird auf Wasserzusatz blauschwarz.

2. 4,6-Diamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (3,5-Diamino-2-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).



6-Amino-4-anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{23}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel (R = C_6H_5). B. Neben 6-Amino-4-oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin beim Erhitzen von 5-Benzolazo-2.4-diamino-toluol mit 2.3-Dioxy-naphthalin und Anilin auf 150—160° (ULLMANN, ANKERSMIT, B. 38, 1820). — Rotbraune Nadeln (aus Anilin). F: 270,6°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe, leichter in siedendem Xylol mit gelbbrauner Farbe und schwacher grüner Fluorescenz, ziemlich leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol. Löslich in Eisessig mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergehender Farbe, in konz. Salzsäure mit braungelber, beim Verdünnen in Rotviolett übergehender Farbe.

9. Diamine $C_n H_{2n-22} N_4$.

2-Phenyl-4.5-bis-[4-amino-phenyl]-Δ²-imidazolin, Diaminoamarin

$C_{21}H_{20}N_4 = \begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC - N \\ H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC - NH \end{matrix} \backslash C \cdot C_6H_5$. B. Durch Reduktion von Dinitroamarin (Bd. XXIII, S. 307) mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure (CLAUS, WITT, B. 18, 1875). — Graues Pulver. Zersetzt sich von ca. 210° an, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{21}H_{20}N_4 + 3HCl$. Nadeln. Löslich in Salzsäure und in

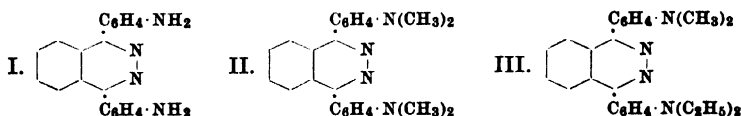
siedendem Alkohol, unlöslich in Eisessig. Ist in wäßr. Lösung nur in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständig. — $2C_{21}H_{20}N_4 + 6HCl + 3PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 250° . Ist, frisch gefällt, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure, in trockenem Zustand unlöslich in Wasser.

10. Diamine $C_nH_{2n-24}N_4$.

Diamine $C_{20}H_{16}N_4$.

1. 1.4-Bis-[4-amino-phenyl]-phthalazin $C_{20}H_{16}N_4$, Formel I.

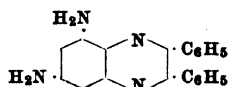
1.4-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalazin $C_{24}H_{24}N_4$, Formel II. B. Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (Bd. XIV, S. 228) und Hydrazin in siedendem



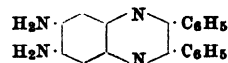
Eisessig (GUYOT, PIGNET, *C. r.* **146**, 986; G., HALLER, *A. ch.* [8] **19** [1910], 347). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 281° (G., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (G., H.); die Lösung in Eisessig ist blutrot (G., P.; G., H.).

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-4-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalazin $C_{26}H_{28}N_4$, Formel III. B. Aus 1-[4-Dimethylamino-benzoyl]-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzol (Bd. XIV, S. 229) und Hydrazin (GUYOT, PIGNET, *C. r.* **146**, 987; G., HALLER, *A. ch.* [8] **19** [1910], 348). — Gelbe Krystalle. F: 189° .

2. 5.7-Diamino-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{26}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von salzsauerm 1.2.3.5-Tetraamino-benzol mit 1 Mol Benzil und etwas Ammoniak in alkoh. Lösung (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **30**, 540). — Gelbe Blättchen. F: 260° . Löslich in Salzsäure mit roter Farbe.



3. 6.7-Diamino-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{26}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 5'.6'.5''.6''.Tetraphenyl-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol] (Syst. No. 4034) beim Erwärmen von salzsauerm 1.2.4.5-Tetraamino-benzol mit Benzil und Natriumacetat in verd. Alkohol (NIETZKI, MÜLLER, *B.* **22**, 445, 446). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 245° . — Nitrat. Rotbraune Blättchen.

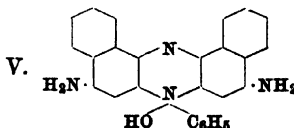
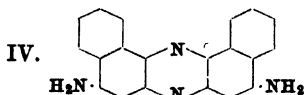


11. Diamine $C_nH_{2n-26}N_4$.

Diamine $C_{30}H_{14}N_4$.

1. 3.6-Diamino-1.2; 7.8-dibenzo-phenazin $C_{30}H_{14}N_4$, Formel IV.

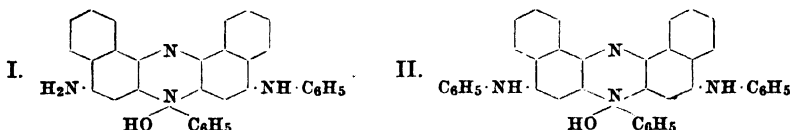
3.6-Diamino-1.2; 7.8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-diamino-1.2; 7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, Naphthylrot („Dinaphthosafranin“) $C_{36}H_{20}ON_4$, Formel V. B. Neben Rosindulin beim Erhitzen von 1 Tl. salz-



sauerm 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 3 Tln. Phenol auf $125-130^\circ$ (O. FISCHER, HEPP, *B.* **26**, 2235; A. **266**, 227; vgl. F., H., *B.* **31**, 2486). — Das Chlorid gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 200° zunächst 10-Phenyl-6-amino-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumchlorid (S. 444), bei längerer Reaktionsdauer 10-Phenyl-3.6-dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumchlorid (Bd. XXIII, S. 547) (F., H., A. **266**, 229). — Verwendung als Farbstoff (in Form von Sulfonsäuren): *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 975. — Anhydrobase $C_{30}H_{18}N_4$. B. Durch Behandeln des Chlorids mit Kalilauge (F., H., A. **266**, 229). Braunrotes, grünlich schimmerndes Krystallpulver. Etwas löslich in heißem Wasser.

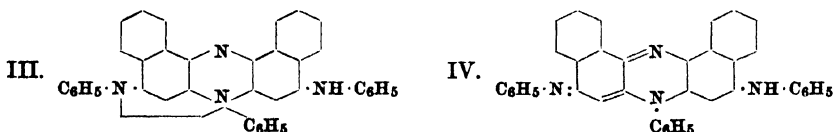
Zieht rasch Kohlendioxyd an. — Chlorid $C_{33}H_{19}N_4 \cdot Cl$. Goldglänzende Nadeln (aus wäBrig-alkoholischer Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit rotvioletter Farbe (F., H., A. 286, 228). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Verdünnen über Rosa in Violetttört übergeht. — $2C_{33}H_{19}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Braunes, krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich (F., H., A. 286, 229).

3-Amino-6-anilino-1,2; 7,8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-6-anilino-1,2; 7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, Naphthylviolett $C_{33}H_{24}ON_4$, Formel I. B. Das Chlorid entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen



von 1 Tl. salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 1 Tl. salzsaurem α -Naphthylamin und 10 Tln. Anilin (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 331) und beim Erhitzen von 1 Tl. α -Nitroso- β -naphthylamin (Bd. VII, S. 717) mit 2 Tln. salzsaurem α -Naphthylamin und 10 Tln. Anilin (F., H., A. 272, 334). — Die Anhydrobase löst sich in Eisessig mit blauvioletter Farbe; die Lösung der Anhydrobase in konz. Schwefelsäure ist grün und scheidet bei Zusatz von Wasser blaue Flocken ab (F., H., A. 272, 335). — Die Anhydrobase liefert beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure unter Druck auf 200° Anhydro-[10-phenyl-6-anilino-3-oxy-1,2; 7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (S. 445), beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck auf 200° 10-Phenyl-3,6-dioxy-1,2; 7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (Bd. XXIII, S. 547) (F., H., A. 272, 336, 337). — Verwendung als Farbstoff (in Form von Sulfonsäuren): *Schultz, Tab., 7. Aufl., No. 975*. — Anhydrobase $C_{33}H_{22}N_4$. B. Beim Behandeln des Chlorids mit Alkalien (F., H., A. 272, 335). Metallisch grünglänzende Nadeln (aus Benzol). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform mit rotvioletter Farbe. Löslichkeit in Säuren s. oben. — Die Salze sind sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit blauvioletter Farbe (im durchfallenden Licht rot, im auffallenden blau) und färben Seide violettblau mit intensiver braunroter Fluoreszenz (F., H., A. 272, 335).

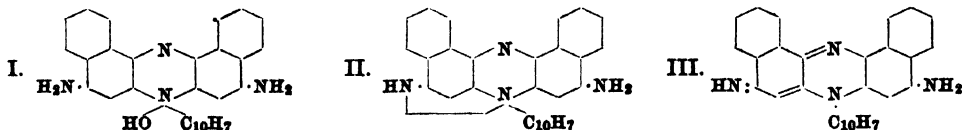
3,6-Dianilino-1,2; 7,8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3,6-dianilino-1,2; 7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, Naphthylblau $C_{35}H_{26}ON_4$, Formel II (s. o.). B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(1) mit Phenol auf 120—150° (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 339; KALLE & Co., D. R. P. 63181; *Frdl.* 3, 350). Die Anhydrobase bildet sich in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit Anilin auf 140—150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (F., H., A. 256, 241; 262, 238). Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1 Tl. α -Nitroso- β -naphthylamin (Bd. VII, S. 717) mit 2 Tln. salzsaurem α -Naphthylamin und 10 Tln. Anilin auf 100° (F., H., A. 272, 334; K. & Co., D. R. P. 62179; *Frdl.* 3, 349). — Die Lösung der Anhydrobase in konz. Schwefelsäure ist grün und scheidet beim Verdünnen mit Wasser indigoblaue Flocken ab (F., H., A. 262, 238). — Die Anhydrobase gibt beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure im Rohr auf 250° Anhydro-[10-phenyl-6-anilino-3-oxy-1,2; 7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (S. 445) (F., H., A. 272, 342), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 180—200° 10-Phenyl-3,6-dioxy-1,2; 7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (Bd. XXIII, S. 547) (F., H., A. 262, 239). — Verwendung als Farbstoff (in Form von Sulfonsäuren): *Schultz, Tab., 7. Aufl., No. 975*. — Anhydrobase $C_{38}H_{28}N_4$, Formel III bzw. IV.



B. s. o. Bronzeglänzende Blättchen (aus Xylol + etwas Alkohol). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (F., H., A. 262, 238). Löslichkeit in Säuren s. o. — Chlorid $C_{38}H_{28}N_4 \cdot Cl$. Bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (F., H., A. 262, 239); die Lösung ist im durchfallenden Licht blauviolett, im auffallenden blau (F., H., A. 272, 338).

10- α -Naphthyl-3,6-diamino-1,2; 7,8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{30}H_{22}ON_4$, Formel I (S. 418). B. Das Chlorid entsteht aus 4-Amino-[1,1'-azonaphthalin] (Bd. XVI, S. 365) beim Erhitzen mit 3 Tln. Phenol auf 120—130° (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 231), beim Erhitzen

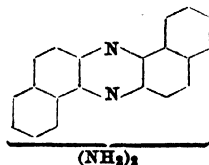
mit salzsaurem α -Naphthylamin, neben 10- α -Naphthyl-3-amino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (F., H.E., A. 286, 231, 232; vgl. A. W. HOFMANN, B. 2, 374, 413; JULIUS, B. 19, 1365; vgl. a. H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 319) sowie beim Erhitzen mit α -Naphthylamin und salzsaurem Naphthylendiamin-(1,4) auf 130° bis 140° (WIRT, D. R. P. 40868; *Frdl.* 1, 276). — Die Anhydrobase löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Verdünnen erst in Braunrosa, dann in Rot übergeht (F., H.E., A. 286, 232, 236). — Das Sulfat gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200—210° 10- α -Naphthyl-6-amino-3-oxy-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (S. 455) und 10- α -Naphthyl-3,6-dioxy-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumchlorid (Bd. XXIII, S. 548) (F., H.E., A. 286, 236). Gibt beim Diazotieren in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und Kochen der alkoh. Diazo-Lösung 1- α -Naphthyl-3-amino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumsulfat (F., H.E., A. 286, 239). — Anhydrobase $C_{30}H_{20}N_4$, Formel II bezw. III. B. Durch



Behandeln einer mit Äther überschichteten wäßr. Lösung des Sulfats mit Kaliumhydroxyd (F., H.E., A. 286, 235). Grünschimmernde Prismen mit $\frac{1}{3}$ $C_6H_{10}O$ (aus Äther). Ist in getrocknetem Zustand sehr schwer löslich in Benzol und Äther, etwas leichter in Methylal, löslich in siedendem Wasser mit roter Farbe; die Lösungen nehmen bei Gegenwart von Spuren von Säuren feurigrote Fluorescenz an. — Chlorid $C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl$ (J., B. 19, 1366). Grüne, metallglänzende Nadeln. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol mit hellroter Farbe und intensiver feuerroter Fluorescenz (Ho., B. 2, 376). — Sulfat. Messingglänzende Krystalle (aus Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure) (F., H.E., A. 286, 235). — $2C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Bronzeglänzende Nadeln (J., B. 19, 1367).

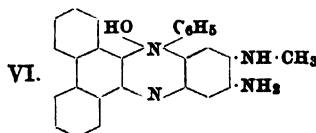
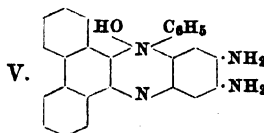
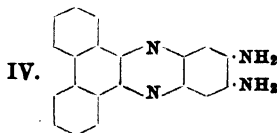
Die als Magdalarot oder Naphthalinrot bezeichneten Farbstoffe (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 976) sind Gemische von 10- α -Naphthyl-3,6-diamino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumsalzen und 10- α -Naphthyl-3-amino-1,2;7,8-dibenzo-phenaziniumsalzen (vgl. O. FISCHER, HEPP, A. 286, 232). Absorptionsspektrum von Naphthalinrot in Alkohol und Wasser und auf verschiedenen Substraten: VOGEL, B. 11, 623; von Magdalarot in Alkohol und Anilin: KALANDEK, C. 1908 I, 1024.

2. *x.x-Diamino-[1,2;5,6-dibenzo-phenazin], Diamino-
asymm.-diang.-dinaphthazin* $C_{30}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von x.x-Dinitro-[1,2;5,6-dibenzo-phenazin] (Bd. XXIII, S. 326) mit Natriumsulfid in heißem Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 166363; C. 1906 I, 619; *Frdl.* 8, 519). — Rotes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Äther ist gelb und fluoresciert grün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichbraun. — Sulfat. Gelbliche Krystalle.



3. *6,7-Diamino-1,2;3,4-dibenzo-phenazin, 6,7-Diamino-[phenanthreno-9,10':2,3-chinoxalin]* $C_{30}H_{14}N_4$, Formel IV. B. Aus 1,2,4,5-Tetraamino-benzol und Phenanthrenchinon (NIETZKI, HAGENBACH, B. 20, 338). — Orange gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Eisessig.

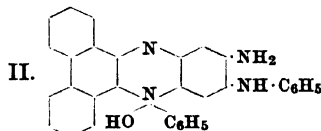
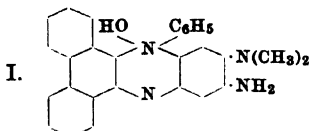
6,7-Diamino-1,2;3,4-dibenzo-phenazin-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-6,7-diamino-1,2;3,4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 2,3-Diamino-flavindulin $C_{29}H_{20}ON_4$, Formel V. — Chlorid. B. In geringer Menge durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-Amino-flavindulinchlorid (S. 380) an der Luft (KEHRMANN, B. 33, 402). Rote Krystalle. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei Wasserzusatz in Violett, beim Neutralisieren in Fuchsinrot übergeht.



6-Amino-7-methylamino-1,2;3,4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-amino-7-methylamino-1,2;3,4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-3-methylamino-flavindulin $C_{27}H_{22}ON_4$, Formel VI. B. Durch Einw. von Methylamin auf 2-Amino-flavindulinchlorid (S. 380) in 50%igem Alkohol an der Luft (KEHRMANN, B.

33, 402). — Chlorid $C_{27}H_{21}N_4 \cdot Cl$. Metallisch grünlänzende, dunkelvioletten Nadeln (aus verd. Salzsäure). Löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe, die bei Zusatz von Wasser erst in Violett, dann in Rot übergeht. — Nitrat $C_{27}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. Rotviolette, metallisch grünlänzende Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser.

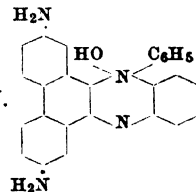
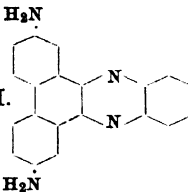
6-Amino-7-dimethylamino-1,2; 3,4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-amino-7-dimethylamino-1,2; 3,4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-3-dimethylamino-flavindulin $C_{28}H_{24}ON_4$, Formel I. B. Analog der vorangehenden Verbindung (KEHRMANN, B. 33, 403). — Chlorid $C_{28}H_{23}N_4 \cdot Cl$. Grünlänzende Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser mit bläulich-fuchsinroter Farbe. Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst grünblau, dann ultramarinblau, zuletzt violettrot. — Nitrat $C_{28}H_{23}N_4 \cdot NO_3$. Metallgrüne blätterige Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. — Dichromat $(C_{28}H_{23}N_4)_2Cr_2O_7$. Grünes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. — $2C_{28}H_{23}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Violettes Pulver. Unlöslich in Wasser.



7-Amino-6-anilino-1,2; 3,4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-amino-6-anilino-1,2; 3,4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-3-anilino-flavindulin $C_{32}H_{24}ON_4$, Formel II. B. Das Chlorid entsteht durch Einw. von Anilin auf 2-Amino-flavindulinchlorid in Alkohol an der Luft (KEHRMANN, B. 33, 404). — Anhydrobase $C_{32}H_{23}N_4$. B. Durch Behandeln des Chlorids mit Natriumcarbonat in verd. Alkohol (K.). Rotbraune, metallglänzende Blättchen. F: 290° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — Chlorid $C_{32}H_{23}N_4 \cdot Cl$. Messingglänzende, blättrige Krystalle (aus wäbrig-alkoholischer Salzsäure). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem verdünntem Alkohol mit violetter Farbe. Die schmutzig grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann blauviolett, zuletzt rotviolett.

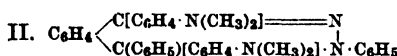
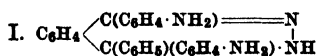
4, 5'-4''-Diamino-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3,4-phenazin]¹⁾, 2'.7'-Diamino-[phenanthreno-9'.10':2,3-chinoxalin]¹⁾ $C_{30}H_{14}N_4$, Formel III.

5'.4''-Diamino-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3,4-phenazin]-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-5'.4''-diamino-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3,4-phenaziniumhydroxyd], 6.11-Diamino-flavindulin $C_{36}H_{20}ON_4$, Formel IV. B. Man reduziert 6.11-Dinitro-flavindulinchlorid (Bd. XXIII, S. 330) mit Zinnchlorür und wäbrig-alkoholischer Salzsäure, behandelt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Eisenchlorid-III. Lösung, kocht den erhaltenen Niederschlag mit Soda-Lösung, filtriert und salzt mit Natriumbromid aus (KEHRMANN, KIKINA, B. 32, 2636; Kt., Jk. 32, 178; C. 1900 II, 117). — Bromid $C_{36}H_{19}N_4 \cdot Br$. Schwarzgrüne, stahlglänzende Prismen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichgrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich blutrot und wird bei Zusatz von Wasser goldgelb, beim Neutralisieren gelbgrün. — Dichromat $(C_{36}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrüner, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Kt., Kt.; Kt.).



12. Diamine $C_nH_{2n-30}N_4$.

1. 1-Phenyl-1,4-bis-[4-amino-phenyl]-1,2-dihydro-phthalazin $C_{26}H_{22}N_4$, Formel I.



1,2-Diphenyl-1,4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1,2-dihydro-phthalazin $C_{36}H_{34}N_4$, Formel II. B. Aus 4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 245), Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol (HALLER, GUYOT, C. r. 137, 608; vgl. G., H., A. ch. [8] 19 [1910], 318, 343). — Krystalle. F: 200°. Gibt mit Mineralsäuren farblose Lösungen.

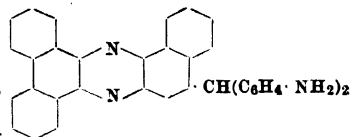
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

14. Diamine $C_n H_{2n-48} N_4$.

7-[4,4'-Diamino-benzhydryl]-1,2; 3,4; 5,6-tribenzo-phenazin $C_{37}H_{28}N_4$, s. nebenstehende Formel.

7-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-1,2; 3,4; 5,6-tribenzo-phenazin $C_{41}H_{34}N_4 = N_2C_2H_5 \cdot CH[(C_6H_4) \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Durch Kondensation von Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[3,4-diamino-naphthyl-(1)]-methan mit Phenanthrenchinon (NOELTING, C. 1903 I, 87; B. 37, 1910). — Hellgelbe mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 336°. Fast unlöslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation einen grünen Farbstoff.

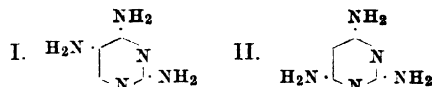


C. Triamine.

1. Triamine $C_n H_{2n-1} N_5$.

Triamine $C_4H_7N_5$.

1. 2,4,5-Triamino-pyrimidin $C_4H_7N_5$, Formel I, ist desmotrop mit 2,4,5-Triamino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 465.

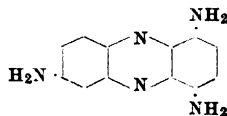


2. 2,4,6-Triamino-pyrimidin $C_4H_7N_5$, Formel II, ist desmotrop mit 2,4,5-Triamino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 470.

2. Triamine $C_n H_{2n-13} N_5$.

Triamine $C_{12}H_{11}N_5$.

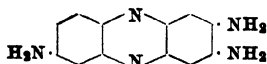
1. 1,4,6-Triamino-phenazin $C_{12}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Leiten von Sauerstoff durch eine warme wäßrige Lösung von salzsaurem 1,2,4-Triamino-benzol und Natriumacetat (MÜLLER, B. 22, 857). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser mit gelber Fluorescenz. — Reagiert nicht mit o-Diketonen. — Löslich in Eisessig mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Violett in Rot und zuletzt in Gelb übergeht. — $C_{12}H_{11}N_5 + 2HNO_3 + 2H_2O$. Grünglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe und gelber Fluorescenz; bei starkem Verdünnen schlägt die Farbe in Gelb um.



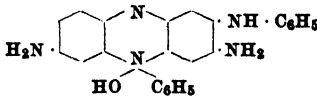
Triacetylderivat $C_{18}H_{17}O_3N_5 = N_2C_{12}H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3)_3$. B. Durch Erhitzen von 1,4,6-Triamino-phenazin mit Acetanhydrid (MÜLLER, B. 22, 859). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

2. 2,3,6-Triamino-phenazin $C_{12}H_{11}N_5$, Formel III.

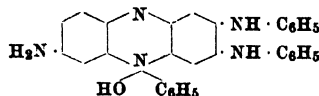
3,6-Diamino-2-anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3,6-diamino-2-anilino-phenaziniumhydroxyd, 2-Anilino-phenosafranin $C_{24}H_{21}ON_5$, Formel IV. B. Das Chlorid entsteht in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit 2 Tln. Anilin und 1 Tl. Anilinhydrochlorid auf 125—130° (O. FISCHER, HEPP, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 1, 457; C. 1902 II, 902;



III.



IV.

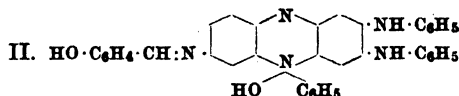
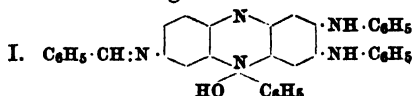


V.

vgl. F., H., B. 23, 838; A. 262, 254; 272, 312), beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol und salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit Phenol auf 140—150° (BARBIER, SISLEY, Bl. [3] 35, 1279; A. ch. [8] 13, 126) und beim Erhitzen von N³-Phenyl-2-anilino-phenosafranin (S. 422) mit alkoh. Ammoniak und Ammoniumchlorid im Rohr auf 130—140° (F., H., B. 33, 1502). — Die Anhydrobase löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (F., H., B. 33, 1503). — Das Sulfat liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und alkoh. Schwefelsäure

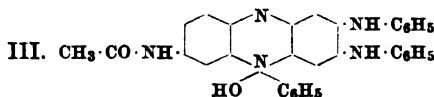
Indulin 6 B (S. 424) beim Kochen von N³-Phenyl-2-anilino-phenosafraninchlorid (S. 422) mit Anilin (F., H., A. 266, 259; B. 29, 371). — Die Anhydrobase löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe (F., H., B. 29, 371). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin und Anilinhydrochlorid Indulin 6 B (F., H., B. 29, 371). — Anhydrobase C₃₆H₂₇N₅. B. Beim Behandeln des Chlorids mit alkoh. Natronlauge (W., Th., Soc. 43, 116; F., H., A. 266, 259). Grünschimmernde Krystalle (aus Benzol) (F., H.), schwarze Krystalle mit $\frac{1}{4}$ C₂H₅O (aus Alkohol) (W., Th.). F: 245—250° (F., H.). Löslich in Alkohol und Anilin (W., Th.) und in Benzol (F., H.) mit rotvioletter Farbe. — Chlorid C₃₆H₂₅N₅·Cl. Bronzeglänzende Blättchen (W., Th.; F., H., A. 266, 260). Leicht löslich in Anilin, löslich in heißem, unlöslich in kaltem Alkohol (W., Th.).

2.3-Dianilino-6-benzalamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-2.3-dianilino-6-benzalamino-phenaziniumhydroxyd C₃₇H₂₉ON₅, Formel I. — Anhydrobase C₃₇H₂₇N₅. B. Beim Kochen von Anhydro-[10-phenyl-6-amino-2.3-dianilino-phenaziniumhydroxyd] (S. 422) mit Benzaldehyd in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 201; vgl. F., H., B. 33, 1502). Grünglänzende, im durchfallenden Licht rote Nadeln (aus Toluol + Alkohol). F: 261—262°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig mit blauvioletter Farbe.



2.3-Dianilino-6-salicylalamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-2.3-dianilino-6-salicylalamino-phenaziniumhydroxyd C₃₇H₂₉O₂N₅, Formel II. — Anhydrobase C₃₇H₂₇ON₅. B. Analog der vorangehenden Verbindung (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 201; vgl. F., H., B. 33, 1502). Dunkelbraune, schwach metallglänzende Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Löslich in Eisessig mit rotvioletter Farbe.

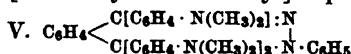
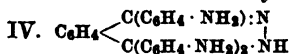
2.3-Dianilino-6-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-2.3-dianilino-6-acetamino-phenaziniumhydroxyd C₃₅H₂₇O₂N₅, Formel III. B. Das Acetat entsteht bei der Einw. von Acetanhydrid auf Anhydro-[10-phenyl-6-amino-2.3-dianilino-phenaziniumhydroxyd] (S. 422) (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 199; vgl. F., H., B. 33, 1502). — Anhydrobase C₃₅H₂₅ON₅. B. Durch Behandeln des in verd. Essigsäure gelösten Acetats mit Natronlauge (F., H.). Grünschillernde Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Erweicht bei ca. 150°, schmilzt bei 160°. Löslich in Alkohol mit brauner Farbe; saure Lösungen sind rotviolett. — Acetat. Dunkelbronzeglänzende Krystalle. F: 183° (Zers.).



3. Triamine C_nH_{2n-29}N₅.

1.1.4-Tris-[4-amino-phenyl]-1.2-dihydro-phthalazin C₂₆H₂₃N₅, Formel IV.

2-Phenyl-1.1.4-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-1.2-dihydro-phthalazin C₃₆H₃₉N₅, Formel V. B. Aus 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol

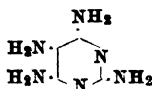


oder dessen Chlorid (Phthalgrün; Bd. XIV, S. 245) beim Erwärmen mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat in alkoh. Lösung (HALLER, GUYOT, C. r. 137, 609; C. 1903 I, 85). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 288°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Chloroform.

D. Tetraamine.

1. Tetraamine C_nH_{2n}N₆.

Tetraaminopyrimidin C₄H₄N₆, s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von schwefelsaurem 2.4.6-Triamino-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 470) mit 1 Mol Natriumnitrit in wäBr. Lösung und Reduktion der entstandenen Oximinoverbindung mit Schwefelammonium-Lösung (TRAUBE, B. 37, 4546).



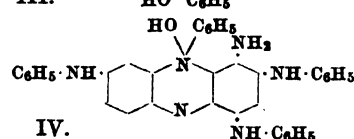
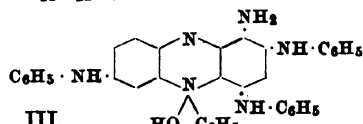
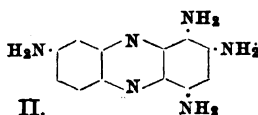
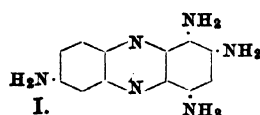
Bei der Reduktion von 5-Nitro-2.4.6-triamino-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 474) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 34, 3365). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: ca. 205° (Zers.) bei raschem Erhitzen (G.). Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (G.). — Reduziert Goldchlorid-Lösung (G.) und ammoniakalische Silber-Lösung (T.); gibt mit Fehlingscher Lösung eine braune Färbung (G.). — $C_4H_8N_6 + 3HCl$. Tafeln (G., *B.* 34, 3366; 38, 149). — $C_4H_8N_6 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (T.).

2.4.5(oder 2.4.6) - Triamino - 6(oder 5) - formamino - pyrimidin $C_5H_8ON_6 = N_5C_4(NH_2)_3 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von Tetraaminopyrimidin mit Ameisensäure und Natriumformiat (TRAUBE, *B.* 37, 4547). — Nadeln. F: 152—155° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 2.6-Diamino-purin (Syst. No. 4136) über. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung.

2. Tetraamine $C_nH_{2n-12}N_6$.

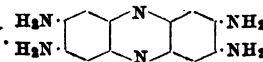
Tetraamine $C_{12}H_{12}N_6$.

1. 1.2.4.6(oder 1.2.4.7) - Tetraamino-phenazin $C_{12}H_{12}N_6$, Formel I oder II.

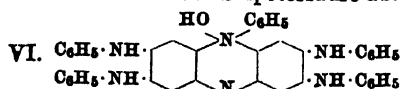


1-Amino-2.4.6-trianilino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-1-amino-2.4.6-trianilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-1-amino-2.4.7-trianilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-1-amino-2.4.7-trianilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9) $C_{26}H_{20}ON_6$, Formel III oder IV. — Anhydrobase $C_{24}H_{12}N_6$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Anilino-p-chinon-imid-(1)-anil-(4) (Bd. XIV, S. 136) mit Eisessig auf 50° (O. FISCHER, HEILER, *B.* 26, 384). Bronzeglänzende Prismen (aus Benzol). F: 235°. Löslich in Alkohol mit blauer, in Benzol mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

2. 2.3.6.7-Tetraamino-phenazin $C_{12}H_{12}N_6$, Formel V. *B.* Beim Leiten von Luft durch eine Lösung von salzsaurem V. 1.2.4.5-Tetraamino-benzol und Natriumacetat in heißem Wasser (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 447). — Gelbe, anilinhaltige Nadeln (aus Anilin), die beim Behandeln mit Alkohol das Anilin abgeben und zu einem braunen Pulver zerfallen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Anilin; die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Löslich in Eisessig mit bläulichvioletter Farbe, die beim Kochen in Rot, beim Abkühlen wieder in Bläulichviolett übergeht. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Verdünnen über Blau und Violett in Rot und zuletzt in Gelb übergeht. — Die Salze lösen sich in wenig Wasser mit fuchsinroter Farbe und gelber Fluorescenz; die Farbe schlägt bei starkem Verdünnen plötzlich in Gelb um. — Hydrochlorid. Kupferrote glänzende Blättchen. — Sulfat. Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{12}N_6 + 2HNO_3 + 2H_2O$. Grünglänzende Nadeln. Gibt schon bei 50° Salpetersäure ab.



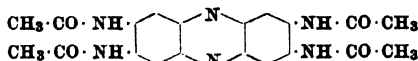
2.3.6.7-Tetraanilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.3.6.7-tetraanilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), N,N'-Diphenyl-2.7-dianilino-phenosafranin, Indulin 6B $C_{26}H_{20}ON_6$,



Formel VI. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, *B.* 56 [1923], 2395. — *B.* Das Chlorid entsteht: Beim Erhitzen von Azobenzol mit Anilin, Anilinhydrochlorid und Nitrobenzol auf 170° (O. FISCHER, HEPP, *A.* 266, 261); beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Anilin und Anilinhydrochlorid auf 165—170° (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 117; F., *H.*, *B.* 29, 371); beim Erhitzen von Phenosafranin (S. 394), N-Phenyl-phenosafranin (S. 397) und N,N'-Diphenyl-phenosafranin (S. 397) mit Anilin und Anilinhydrochlorid (F., *H.*, *B.* 29, 370, 371); beim Kochen von N³-Phenyl-2-anilino-phenosafraninchlorid (S. 422) mit Anilin (F., *H.*, *A.* 266, 262; *B.* 29, 371); beim Erhitzen von N,N'-Diphenyl-2-anilino-phenosafranin (Indulin 3 B, S. 422) mit Anilin und Anilinhydrochlorid (F., *H.*, *B.* 29, 371). — Anhydrobase $C_{24}H_{12}N_6$. *B.* Durch Behandeln des Chlorids mit heißer Soda-Lösung (F., *H.*, *A.* 266, 261), mit alkoh. Natronlauge (W., TH., *Soc.* 43, 118) oder mit alkoh. Kalilauge (F., *H.*, *A.* 266, 262). Grüne, metallglänzende Nadeln (aus Anilin), grünschimmernde Blättchen (aus Xylol). F: 286—288° (F., *H.*). Löslich in Xylol mit violetter Farbe (F., *H.*). — Chlorid.

Grüne, glänzende Krystalle (W., TH.), messingglänzende Nadeln (F., H.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Phenol (W., TH.); sehr schwer löslich in Alkohol mit grünlichblauer Farbe (F., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau (W., TH.).

2.3.6.7-Tetrakis-acetamino-phenazin $C_{30}H_{20}O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von 2.3.6.7-Tetraamino-phenazin mit Acetanhydrid (NIETZKI, MÜLLER, B. 22, 449). — Orangegelbes Pulver. Unlöslich in in-differenten Lösungsmitteln.



3. Tetraamine $C_nH_{2n-26}N_6$ bis $C_nH_{2n-28}N_6$.

2.3.5.6-Tetrakis-[4-amino-phenyl]-2.3.5.6-tetrahydro-pyrazin $C_{28}H_{26}N_6$, Formel I (R=H) oder **2.3.5.6-Tetrakis-[4-amino-phenyl]-piperazin** $C_{28}H_{30}N_6$, Formel II (R=H).



2.3.5.6-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-2.3.5.6-tetrahydro-pyrazin $C_{36}H_{44}N_6$, Formel I (R=CH₃) oder **2.3.5.6-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-piperazin** $C_{36}H_{48}N_6$, Formel II (R=CH₃). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt. — B. Neben 2.4.6-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-1.3.5-triazin bei mehrstündigem Erhitzen von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-hydrobenzamid (Bd. XIV, S. 35) auf 150—160° (SACHS, STEINERT, B. 37, 1738). — Gelb. Läßt sich nicht umkrystallisieren. F: 95°. Löslich in Aceton.

Verbindung $C_{36}H_{44}N_6Br_2$ oder $C_{36}H_{46}N_6Br_2$. B. Durch Einw. von Bromdampf auf eine kalte alkoholische Lösung der vorangehenden Verbindung (SACHS, STEINERT, B. 37, 1739). — Dunkelrot. Läßt sich nicht umkrystallisieren. F: 95°. Die alkoh. Lösung ist bei Gegenwart von Säuren dunkelrot und wird bei Zusatz von Alkalien farblos. — Spaltet beim Kochen mit Alkohol Brom ab.

4. Tetraamine $C_nH_{2n-32}N_6$.

Tetrakis-[4(?) - amino - phenyl] - pyrazin $C_{28}H_{24}N_6$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von Tetrakis-[4(?) - nitro-phenyl]-pyrazin (Bd. XXIII, S. 343) mit Zinn und Salzsäure (SEAL, Am. Soc. 18, 115). — Amorph. Schmilzt oberhalb 260° unter Zersetzung und Dunkelfärbung. Schwer löslich in Chloroform, leichter in siedendem Alkohol. — $C_{28}H_{24}N_6 + 4HCl + 5H_2O$. Schmilzt bei ca. 140°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Rötlichbraun.

E. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. Aminoderivat des 3-Oxy-pyrazols $C_8H_6ON_2$ (Bd. XXIII, S. 351).

1-Phenyl-5-amino-3-oxy-pyrazol $C_9H_7ON_2 = \begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} \cdot \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-oxo-5-imino-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 242.

2. Aminoderivate des 5(bzw. 3)-Oxy-3(bzw. 5)-methyl-pyrazols $C_9H_8ON_2$ (Bd. XXIII, S. 354).

1-Phenyl-4-amino-5-oxy-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{11}ON_2 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-4-imino-3-methyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 270.

1-Phenyl-4-amino-3-oxy-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_{11}ON_2 = \begin{array}{c} H_2N \cdot C = C \cdot CH_3 \\ HO \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$
ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 271.

1-Phenyl-4-amino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{13}ON_2 = \begin{array}{c} H_2N \cdot C \\ CH_3 \cdot O \cdot C : N(C_2H_5) \cdot N \end{array} \cdot C_6H_5$. B. Man setzt 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_8H_5 \cdot O \cdot C : N(C_6H_5) \cdot N$ mit Natriumäthylat um und reduziert das entstandene 4-Benzolazo-1-phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (Höchstler Farb., D.R.P. 189842; C. 1908 I, 426; Frdl. 8, 979). — Öl, das sich an der Luft rot färbt. — Gibt bei der Einw. von Formaldehyd und Blausäure 1-Phenyl-4-[cyanmethyl-amino]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (s. u.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 183—184°.

1-Phenyl-4-acetamino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{17}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C : N(C_2H_5) \cdot N \end{array} \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Essigester). F: 99° (Höchstler Farb., D.R.P. 189842; C. 1908 I, 426; Frdl. 8, 979).

1-Phenyl-4-benzamino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{15}H_{19}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C : N(C_2H_5) \cdot N \end{array} \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164° (Höchstler Farb., D.R.P. 189842; C. 1908 I, 426; Frdl. 8, 979).

1-Phenyl-4-benzamino-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{24}H_{21}O_3N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C = C \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin beim Schütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 302). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkaliläugen.

1-[4-Brom-phenyl]-4-benzamino-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{24}H_{19}O_3N_2Br = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C = C \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_4Br \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in verd. Alkaliläugen.

1-p-Tolyl-4-benzamino-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{25}H_{21}O_3N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C = C \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$. B. Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 316). — Nadeln. F: 193°. Unlöslich in verd. Alkaliläugen.

1-Phenyl-4-[carbomethoxy-amino]-5-[carbomethoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol, [1-Phenyl-4-amino-5-oxy-3-methyl-pyrazol]-O.N-bis-carbonsäuremethylester $C_{14}H_{15}O_6N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C \\ CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C : N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Phenyl-5-oxo-4-imino-3-methyl-pyrazolidin bei der Einw. von 2 Mol Chlorameisensäuremethylester in alk. Lösung (Höchstler Farb., D.R.P. 189842; C. 1908 I, 426; Frdl. 8, 978). — Nadeln (aus Benzol). F: 153—154°. Unlöslich in verd. Natronlauge. — Gibt bei der Einw. von Chloressigsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat N-Carbomethoxy-N-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-glycinmethylester (S. 457).

1-Phenyl-4-[cyanmethyl-amino]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{16}ON_4 = \begin{array}{c} NC \cdot CH_3 \cdot NH \cdot C \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C : N(C_2H_5) \cdot N \end{array} \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Phenyl-4-amino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von Formaldehyd und Blausäure (Höchstler Farb., D.R.P. 189842; C. 1908 I, 426; Frdl. 8, 979). — Krystalle. F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Antipyrinrot $C_{23}H_{23}O_2N_2Cl_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \\ (Cl)(CH_3)N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \cdot C = N \cdot C \cdot C \cdot CH_3$
s. S. 459.

1-Phenyl-4-benzolsulfamino-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{22}H_{19}O_5N_3S_2$
 $= C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. B. Aus 1-Phenyl-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin und Benzolsulfochlorid in alk. Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 302). — Krystalle (aus Essigester). F: 171°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigester.

1-p-Tolyl-4-benzolsulfamino-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{23}H_{21}O_5N_3S_2$
 $= C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 316). — Krystalle. F: 159°.

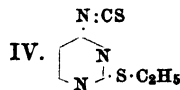
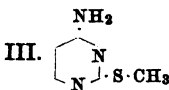
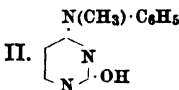
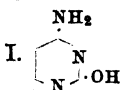
b) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_4H_4ON_2$.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-pyrimidins* $C_4H_4ON_2$ (Bd. XXIII, S. 371).

4-Amino-2-oxy-pyrimidin (Cytosin) $C_4H_5ON_3$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 314.

4-Methylanilino-2-oxy-pyrimidin $C_{11}H_{11}ON_3$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Methyl-anilino-pyrimidon-(2), S. 462.

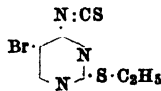


4-Amino-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_7N_3S$, Formel III, ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin, S. 9.

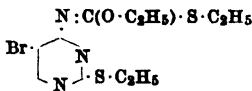
4-Thiocarbonylamino-2-äthylmercapto-pyrimidin, [2-Äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-senföl $C_7H_7N_3S_2$, Formel IV. B. Aus 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Toluol (WHEELER, BRISTOL, Am. 33, 450; vgl. JOHNSON, STOREY, Am. 40, 138). Aus 2-Äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin beim Erhitzen auf 80–90° oder beim Destillieren (J., St.). — Gelbes Öl. Kp_{15-50}^0 : 200–205° (J., St.). — Geht beim Aufbewahren in das Polymere $(C_7H_7N_3S_2)_x$ (s. u.) über (J., St.; vgl. WH., B.). Die Lösung in Toluol liefert bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak 2-Äthylmercapto-4-thioureido-pyrimidin (S. 10); reagiert analog mit Anilin (J., St.; WH., B.).

Polymeres 4-Thiocarbonylamino-2-äthylmercapto-pyrimidin $(C_7H_7N_3S_2)_x$. B. Aus 4-Thiocarbonylamino-2-äthylmercapto-pyrimidin beim Aufbewahren (JOHNSON, STOREY, Am. 40, 138; vgl. WHEELER, BRISTOL, Am. 33, 450). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzol). F: 175–177° (J., St.), 175° (WH., B.). Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol (J., St.). — Reagiert nicht mit Ammoniak (J., St.).

5-Brom-4-thiocarbonylamino-2-äthylmercapto-pyrimidin, [5-Brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-senföl $C_7H_6N_3BrS_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Toluol (WHEELER, BRISTOL, Am. 33, 453). Beim Erhitzen von 5-Brom-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin auf 150–160° (JOHNSON, STOREY, Am. 40, 140). — Hellgelbe Prismen (aus Toluol + Petroläther). F: 79–80° (WH., B.). Leicht löslich in Benzol und Toluol, schwer in Petroläther (WH., B.). — Die Lösung in Toluol liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak 5-Brom-2-äthylmercapto-4-thioureido-pyrimidin (S. 12) (WH., B.).

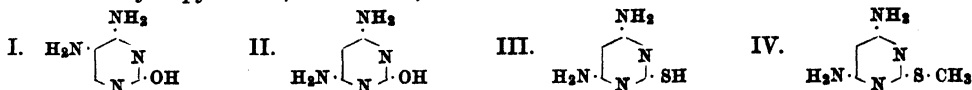


Monothiokohlensäure-diäthylester-[5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)-imid]-5-Brom-4-[(äthoxy-äthylmercapto-methylen)-amino]-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_{11}H_{16}ON_3BrS_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus [5-Brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-thiocarbaminsäure-O-äthylester (S. 12) durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung und Äthylbromid (WHEELER, BRISTOL, Am. 33, 455). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 43°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung O-Äthyl-N-[5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-isoharnstoff (S. 12).



4,5-Diamino-2-oxy-pyrimidin $C_4H_6ON_4$, Formel I (S. 428), ist desmotrop mit 2-Oxo-4,5-diimino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 465.

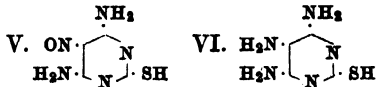
4.6-Diamino-2-oxy-pyrimidin $C_4H_6ON_4$, Formel II, ist desmotrop mit 2-Oxo-4.6-diimino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 470.



4.6-Diamino-2-mercapto-pyrimidin $C_4H_6N_4S$, Formel III, ist desmotrop mit 4.6-Diimino-2-thion-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 476.

4.6-Diamino-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_8N_4S$, Formel IV, ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-4.6-diimino-tetrahydropyrimidin, S. 63.

5-Nitroso-4.6-diamino-2-mercapto-pyrimidin $C_4H_5ON_4S$, Formel V. Vgl. hierzu 4.6-Diimino-5-oximino-2-thion-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 516.



4.5.6-Triamino-2-mercapto-pyrimidin $C_4H_7N_5S$, Formel VI, ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-imino-2-thion-tetrahydropyrimidin, S. 486.

2. Aminoderivate des 4-Oxy-pyrimidins $C_4H_4ON_2$ (Bd. XXIII, S. 372).

2-Amino-4-oxy-pyrimidin $C_4H_5ON_3$, Formel VII, ist desmotrop mit 4-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 313.

2-Amino-4-methoxy-pyrimidin $C_5H_7ON_3$, Formel VIII, ist desmotrop mit 4-Methoxy-2-imino-dihydropyrimidin, S. 7.

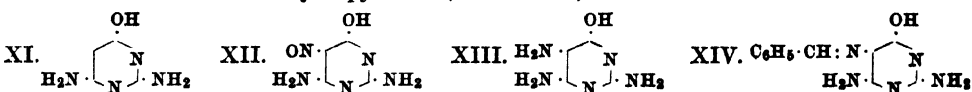


2-Methylanilino-4-oxy-pyrimidin $C_{11}H_{11}ON_3$, Formel IX, ist desmotrop mit 2-Methylanilino-pyrimidon-(4), S. 462.

2.5-Diamino-4-oxy-pyrimidin $C_4H_6ON_4$, Formel X, ist desmotrop mit 4-Oxo-2.5-diimino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 464.

2.6-Diamino-4-oxy-pyrimidin $C_4H_6ON_4$, Formel XI, ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-diimino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 469.

5-Nitroso-2.6-diamino-4-oxy-pyrimidin $C_4H_5O_2N_5$, Formel XII. Vgl. hierzu 6-Oxo-2.4-diimino-5-oximino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 509.

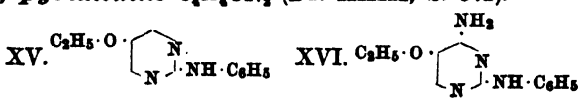


2.5.6-Triamino-4-oxy-pyrimidin $C_4H_7ON_5$, Formel XIII, ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, S. 481.

2.6-Diamino-5-benzalamino-4-oxy-pyrimidin $C_{11}H_{11}ON_5$, Formel XIV, ist desmotrop mit 5-Benzalamino-barbitursäure-diimid-(2.4), S. 495.

3. Aminoderivate des 5-Oxy-pyrimidins $C_4H_4ON_2$ (Bd. XXIII, S. 372).

2-Anilino-5-äthoxy-pyrimidin $C_{13}H_{13}ON_3$, Formel XV, ist desmotrop mit 5-Äthoxy-2-phenylimino-dihydropyrimidin, S. 8.

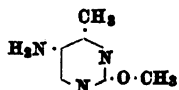


4-Amino-2-anilino-5-äthoxy-pyrimidin $C_{13}H_{14}ON_4$, Formel XVI, ist desmotrop mit 5-Äthoxy-4-imino-2-phenylimino-tetrahydropyrimidin, S. 60.

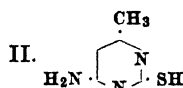
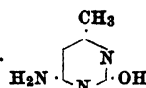
2. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_5H_5ON_2$.

1. **Aminoderivate des 2-Oxy-4-methyl-pyrimidins** $C_6H_7ON_2$ (Bd. XXIII, S. 372).

5-Amino-2-methoxy-4-methyl-pyrimidin $C_6H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Chlor-5-amino-4-methyl-pyrimidin und Natriummethylat-Lösung im Rohr bei 100° (GABRIEL, COLMAN, B. 34, 1251). — Krystalle. F: 88—89,5°. Kp: ca. 285°. Leicht löslich in Wasser.

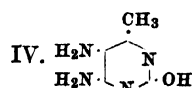
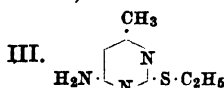


6-Amino-2-oxy-4-methyl-pyrimidin (4-Methyl-cytosin) $C_5H_7ON_3$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Oxo-6-imino-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 345.



6-Amino-2-mercapto-4-methyl-pyrimidin $C_5H_7N_3S$, Formel II, ist desmotrop mit 6-Imino-2-thion-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 352.

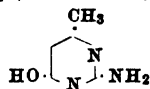
6-Amino-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_7H_{11}N_3S$, Formel III, ist desmotrop mit 2-Äthylmercapto-6-imino-4-methyl-dihydropyrimidin, S. 16.



5,6-Diamino-2-oxy-4-methyl-pyrimidin $C_5H_6ON_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 2-Oxo-5,6-diimino-4-methyl-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 479.

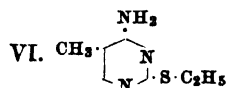
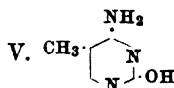
2. Aminoderivat des 6-Oxy-4-methyl-pyrimidins $C_5H_6ON_2$ (Bd. XXIII, S. 373).

2-Amino-6-oxy-4-methyl-pyrimidin $C_5H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2-imino-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 343.



3. Aminoderivate des 2-Oxy-5-methyl-pyrimidins $C_5H_6ON_2$ (Bd. XXIII, S. 373).

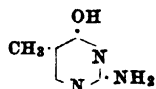
4-Amino-2-oxy-5-methyl-pyrimidin (5-Methyl-cytosin) $C_5H_7ON_3$, Formel V, ist desmotrop mit 2-Oxo-4-imino-5-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 355.



4-Amino-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin $C_7H_{11}N_3S$, Formel VI, ist desmotrop mit 2-Äthylmercapto-4-imino-5-methyl-dihydropyrimidin, S. 17.

4. Aminoderivat des 4-Oxy-5-methyl-pyrimidins $C_5H_6ON_2$.

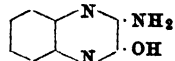
2-Amino-4-oxy-5-methyl-pyrimidin $C_5H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-2-imino-5-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 354.



c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

1. Aminoderivat des 2-Oxy-chinoxalins $C_8H_6ON_2$ (Bd. XXIII, S. 387).

3-Amino-2-oxy-chinoxalin $C_8H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxo-2-imino-tetrahydrochinoxalin, Bd. XXIV, S. 381.



2. Aminoderivate des 5-Oxy-3-phenyl-pyrazols $C_9H_6ON_2$ (Bd. XXIII, S. 387).

4-Amino-5-oxy-3-phenyl-pyrazol $C_9H_6ON_2 = \begin{matrix} H_2N \cdot C & - & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ HO \cdot C & - & N \cdot H \end{matrix}$ ist desmotrop mit 5-Oxo-4-imino-3-phenyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 382.

Isorubazonsäure $C_{10}H_{17}O_2N_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & - & C & - & N & - & C & - & C_6H_5 \\ | & & | & & | & & | \\ N \cdot N(CH_3) \cdot CO & & HO \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot N \end{matrix}$ s. S. 467.

Isoantipyrinrot $C_{11}H_{13}O_2N_5Cl_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & - & C & - & N & - & C & - & C_6H_5 \\ | & & | & & | & & | \\ (Cl)(CH_3)N \cdot N(CH_3) \cdot CO & & HO \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3)(Cl) \end{matrix}$ s. S. 467.

d) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

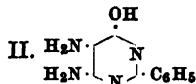
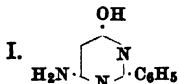
1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8ON_2$.

1. Aminoderivat des 3-[4-Oxy-phenyl]-pyridazins $C_{10}H_8ON_2$ (Bd. XXIII, S. 393).

3-[2 (oder 3) - Amino-4-oxy-phenyl]-pyridasin $C_{10}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 3-stündiges Kochen von 3-[2(oder 3)-Nitro-4-oxy-phenyl]-pyridazin (Bd. XXIII, S. 393) mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (POPPEBERG, *B.* 34, 3263). — Täfelchen. *F.*: 176°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln sowie in Säuren und Alkalien. Wird von siedendem Wasser zersetzt.

2. Aminoderivate des 4-Oxy-2-phenyl-pyrimidins $C_{10}H_9ON_2$ (Bd. XXIII, S. 393).

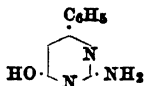
6-Amino-4-oxy-2-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_9ON_3$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oxo-4-imino-2-phenyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 396.



5,6-Diamino-4-oxy-2-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_{10}ON_4$, Formel II, ist desmotrop mit 6-Oxo-4,5-diimino-2-phenyl-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 495.

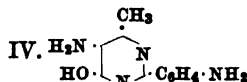
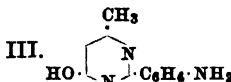
3. Aminoderivat des 6-Oxy-4-phenyl-pyrimidins $C_{10}H_9ON_2$.

2-Amino-6-oxy-4-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2-imino-4-phenyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 397.



2. Aminoderivate des 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidins $C_{11}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 394).

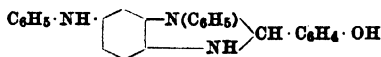
6-Oxy-4-methyl-2-[3-amino-phenyl]-pyrimidin $C_{11}H_{11}ON_3$, Formel III, ist desmotrop mit 4-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-pyrimidin(6), S. 468.



5-Amino-6-oxy-4-methyl-2-[x-amino-phenyl]-pyrimidin $C_{11}H_{12}ON_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 6-Oxo-5-imino-4-methyl-2-[x-amino-phenyl]-tetrahydropyrimidin, S. 490.

e) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$.

1-Phenyl-6-anilino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{25}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 2,4-Dianilino-1-salicylaminobenzol, Bd. XIII, S. 297.

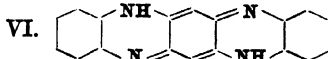
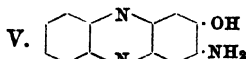


f) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. Aminoderivate des 2-Oxy-phenazins $C_{12}H_9ON_3$ (Bd. XXIII, S. 413).

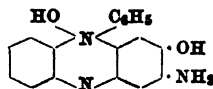
3-Amino-2-oxy-phenazin und Derivate.

3-Amino-2-oxy-phenazin $C_{12}H_9ON_3$, Formel V. *B.* Durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid in stark salzsaurer Lösung, neben geringen Mengen 2,3-Diaminophenazin (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* 35, 4303). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol mit orangefarbener Farbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in Äther und



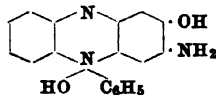
Benzol. Löslich in Essigsäure mit orangeroter, in Schwefelsäure mit braunroter, in Ammoniak und verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 200° 2,3-Dioxy-phenazin. Beim Behandeln mit o-Phenylendiamin und Benzoesäure entsteht die Verbindung $C_{18}H_{13}N_4$ der Formel VI (Syst. No. 4030). — $C_{12}H_9ON_3 + HNO_3$. Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe und grüner Fluorescenz.

3-Amino-2-oxy-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-amino-2-oxy-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-aposafrafron $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Anhydrobase entsteht durch Erhitzen von Aposafrafron (Bd. XXIII, S. 413) mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak und Ammoniumchlorid unter Druck auf 140° (O. FISCHER,

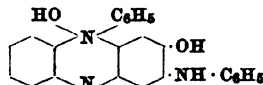


HEPP, *B.* **33**, 3436); aus Aposafuran bei der Einw. von Hydroxylamin in heißer, wäßrig-alkoholischer Kalilauge (F., H., *B.* **33**, 3436; vgl. F., H., *B.* **33**, 1489). Das Chlorid entsteht in geringer Menge neben 10-Phenyl-3-amino-2-oxy-phenaziniumchlorid (s. u.) beim Kochen von 5-Amino-4-oxy-o-chinon mit 2-Amino-diphenylamin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 475). — Liefert beim Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure 2-Oxy-aposafuran (Bd. XXIII, S. 499) (F., H., *B.* **33**, 3437). — Anhydrobase $C_{18}H_{13}ON_2$. Dunkelrote, grünschimmernde Spieße (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mit braungelber Farbe, fast unlöslich in Wasser (F., H., *B.* **33**, 1489). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht grün, im durchfallenden schmutzigtrot und wird beim Verdünnen erst orange, dann gelb; die Lösung in konz. Salzsäure ist ebenfalls dichroitisch (F., H., *B.* **33**, 1489; **33**, 3436). — $C_{18}H_{14}ON_2 \cdot Cl + C_{18}H_{13}ON_2 + AuCl_3$ bezw. $2C_{18}H_{13}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Dunkle, grünglänzende Krystalle (F., H., *B.* **33**, 1490).

3-Amino-2-oxy-phenasin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-2-oxy-phenaziniumhydroxyd, 2-Oxy-aposafuran $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 5-Amino-4-oxy-o-chinon mit 2-Amino-diphenylamin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure, neben geringen Mengen 9-Phenyl-3-amino-2-oxy-phenaziniumchlorid (S. 430) (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 474). — Anhydrobase $C_{18}H_{13}ON_2$. *B.* Aus dem Chlorid beim Behandeln mit wäßr. Kaliumdicarbonat-Lösung (K., SCH.). Rotbraune Blättchen oder Nadeln (aus Methanol + Benzol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Wasser. Die dichroitische Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gegen durchfallendes Licht in dünner Schicht olivgrün, in dicker rot und wird auf Zusatz von Eis orange. — Chlorid $C_{18}H_{14}ON_2 \cdot Cl$. Braunrote Krystalle (aus Alkohol). Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert.



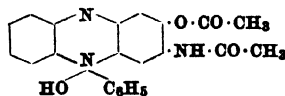
3-Anilino-2-oxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-anilino-2-oxy-phenaziniumhydroxyd, 2-Anilino-aposafuran $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{24}H_{17}ON_3$. *B.* Aus Aposafuran (Bd. XXIII, S. 413) beim Erwärmen mit Anilin und salzsauerm Anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, *B.* **28**, 2286). Aus 2-Anilino-aposafuran durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Baryt-Lösung unter Druck auf 140–145° (F., HEPP, *A.* **266**, 193; *B.* **29**, 364) oder durch 3-stdg. Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure im Rohr auf 160° (F., HEILER, *B.* **26**, 382; F., DISCHINGER, *B.* **29**, 1604). Aus N-Phenyl-2-anilino-aposafuran durch Erhitzen mit Essigsäure + Salzsäure oder mit Essigsäure + Schwefelsäure unter Druck auf 190–200° und nachfolgendes Behandeln mit Alkalilauge (F., HEPP, *A.* **266**, 250, 253; *B.* **28**, 2287). Rote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 256° (F., HEPP, *B.* **28**, 2287). Löslich in Alkohol und Benzol mit braungelber Farbe (F., D., *B.* **29**, 1605; vgl. F., HEPP, *A.* **266**, 253). Unlöslich in Alkalilauge (F., HEPP, *A.* **266**, 253). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, die Lösung in verd. Säure rosa (F., HEPP, *A.* **266**, 253; *B.* **28**, 2287). Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Phenazin (F., HEPP, *A.* **266**, 254). Bei längerem Kochen mit Zinkstaub und 60%iger Essigsäure und nachfolgendem Kochen mit Bleidioxid entsteht Aposafuran (F., HEPP, *B.* **28**, 2287). Beim Kochen mit 75%iger Schwefelsäure erhält man 2-Oxy-aposafuran (F., HEPP, *B.* **28**, 2287).



3-Acetamino-2-oxy-phenasin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = N_3C_{11}H_8(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetamino-2-acetoxy-phenazin bei der Einw. von warmer verdünnter Natronlauge (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4305). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Ist bis 340° nicht geschmolzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol mit roter Farbe, sehr schwer in Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

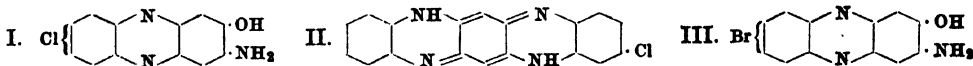
3-Acetamino-2-acetoxy-phenasin $C_{16}H_{13}O_3N_3 = N_3C_{13}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-2-oxy-phenazin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Eisessig (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4305). — Nadeln (aus Toluol). F: ca. 230°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Toluol.

3-Acetamino-2-acetoxy-phenasin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-acetamino-2-acetoxy-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-2-acetoxy-aposafuran $C_{22}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{22}H_{15}O_3N_3$. *B.* Aus der Anhydrobase des 10-Phenyl-3-amino-2-oxy-phenaziniumhydroxyds durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 475). Dunkelgrüne, violetschimmernde Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei ca. 290°. Leicht löslich in Alkohol mit olivgrüner, schwer



in siedendem Wasser mit grüngelber Farbe, unlöslich in kaltem Wasser und in verd. Alkalilaugen. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren mit orangegelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und wird auf Zusatz von Eis goldgelb.

6 (oder 7)-Chlor-3-amino-2-oxy-phenazin $C_{15}H_8ON_3Cl$, Formel I. *B.* Aus 4-Chlorphenylendiamin-(1.2) durch Behandeln mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* 36, 4030). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Ammoniak und Natronlauge mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun und wird beim Verdünnen rot. — Liefert beim Erhitzen mit salzsauerm o-Phenylendiamin und Benzoesäure auf 250° die Verbindung $C_{18}H_{11}N_4Cl$ (Formel II; Syst. No. 4030). — $C_{15}H_8ON_3Cl + HCl$. Braune Nadeln (aus Alkohol). Löslich in siedendem Wasser mit rotbrauner Farbe. — $C_{15}H_8ON_3Cl + HNO_3$. Braune Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Eisessig.



6 (oder 7)-Brom-3-amino-2-oxy-phenazin $C_{15}H_8ON_3Br$, Formel III. *B.* Aus 4-Bromphenylendiamin-(1.2) durch Behandeln mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* 36, 4032). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol. Leicht löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe.

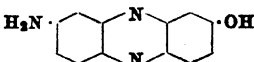
Derivat des 4-Amino-2-oxy-phenazins.

4-Amino-2-oxy-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4-amino-2-oxy-phenaziniumhydroxyd, 1-Amino-aposafraon, Iso-safraninon $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, MASSLENIKOFF, *B.* 45 [1912], 2891. — *B.* Das Chlorid entsteht aus Isophenosafranin (S. 389) durch Kochen mit Schwefelsäure und Aussalzen mit Natriumchlorid (KEHRMANN, KRAMER, *B.* 33, 3075). — Anhydrobase $C_{18}H_{13}ON_3$. *B.* Aus dem Chlorid beim Behandeln mit verd. Ammoniak oder Ammoniumcarbonat-Lösung (K., K.). Schwarzbraune Nadeln. F: 310—315° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Siedehitze mit grüner Farbe. — Chlorid $C_{18}H_{14}ON_3 \cdot Cl$. Violettbraune Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol mit roter Farbe. Löslich in Wasser mit roter Farbe; bei starker Verdünnung findet Hydrolyse (Farbumschlag nach Grün) statt. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die beim Verdünnen malvenrot wird. — Dichromat $(C_{18}H_{14}ON_3)_2Cr_2O_7$. Violettbraune Flocken. Schwer löslich in Wasser. — Nitrat $C_{18}H_{14}ON_3 \cdot NO_3$. Schwarzbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser.



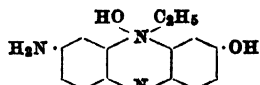
7-Amino-2-oxy-phenazin und Derivate.

7-Amino-2-oxy-phenazin $C_{15}H_8ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Oxy-2.4-diamino-diphenylamin durch Erhitzen mit Mangandioxyd in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad (NIETZKI, SIMON, *B.* 28, 2974). Aus 7-Amino-2-oxy-phenazin-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit verd. Säuren unter Druck (CASSELLA & Co., D. R. P. 126175; *C.* 1901 II, 1107; *Frdl.* 6, 681). — Sublimiert in gelben Nadeln. F: 268° (N., S.). Löslich in Alkohol und Äther mit grüner Fluorescenz (N., S.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (N., S.). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: CASSELLA & Co.; Höchstes Farbw., D. R. P. 171177, 179021; *C.* 1906 II, 648; 1907 I, 779; *Frdl.* 8, 783, 786. — $C_{15}H_8ON_3 + HCl$. Braune Nadeln (aus verd. Salzsäure) (N., S.).



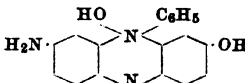
7-Amino-2-methoxy-phenazin $C_{15}H_{11}ON_3 = N_3C_{13}H_8(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4'-Methoxy-2.4-diamino-diphenylamin durch Erhitzen mit Bleidioxyd (O. FISCHER, *B.* 29, 1876). — Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 216—217°.

7-Amino-2-oxy-phenazin-hydroxyäthylat-(9), 9-Äthyl-7-amino-2-oxy-phenaziniumhydroxyd $C_{14}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man 3-Äthylaminophenol mit 4-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol oder Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt, das Reaktionsprodukt in angesäuertem Wasser löst und mit Kochsalz fällt (JAUBERT, *B.* 31, 1186). — Anhydrobase $C_{14}H_{13}ON_3$. — Chlorid. Rotes Krystallpulver (aus Essigsäure). Leicht löslich in Wasser

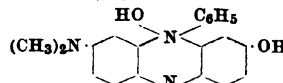


mit roter Farbe. Löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und gelber Fluorescenz. Löslich in konz. Salzsäure mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dichroitisch.

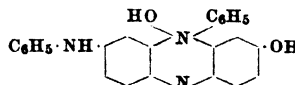
7-Amino-2-oxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-amino-2-oxy-phenasiniumhydroxyd, 6-Amino-aposafraanon, Safraninon, Phenosafraninon $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation von 3-Oxy-diphenylamin und p-Phenylendiamin mit Kaliumdichromat (JAUBERT, *B.* 28, 274). In geringer Menge aus Phenosafranin (Bd. XXIII, S. 501) durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° (J., *B.* 28, 275) oder aus Phenosafranin (S. 394) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, HEPP, *A.* 286, 211; vgl. NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1593). In guter Ausbeute beim Erhitzen von salzsauerm Phenosafranin mit Natriumacetat und Wasser unter Druck auf 150° (F., H., *B.* 30, 399). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder 75%iger Schwefelsäure (J.) oder mit verd. Alkalilaugen unter Druck (F., H.) Phenosafranin. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 126175; *C.* 1901 II, 1107; *Frdl.* 6, 682; Höchster Farbwr., D. R. P. 168516, 171177, 177493, 179021, 179960; *C.* 1906 I, 1811; II, 648, 1798; 1907 I, 779, 1370; *Frdl.* 8, 775, 777, 778, 784, 787. — Anhydrobase $C_{18}H_{13}ON_3$. Bläulichgrün schimmernde Prismen (aus Methanol). Die wäßr. Lösung ist rot und fluoresciert bräunlichgelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht schmutzig grün, im durchfallenden violett (F., H., *B.* 30, 400). — Chlorid $C_{18}H_{14}ON_3 \cdot Cl$. Grünglänzende Krystalle (aus Essigsäure). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe und gelber Fluorescenz (J.). Löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und gelber Fluorescenz (J.).



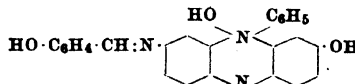
7-Dimethylamino-2-oxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-dimethylamino-2-oxy-phenasiniumhydroxyd, 6-Dimethylamino-aposafraanon, N,N-Dimethylsafraninon $C_{20}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{20}H_{21}ON_3 \cdot Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man 3-Oxy-diphenylamin mit salzsauerm p-Nitroso-dimethylanilin und Natriumacetat in Alkohol oder Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt, das Reaktionsprodukt in angesäuertem Wasser löst und mit Kochsalz fällt (JAUBERT, *B.* 28, 271). Grüne Nadeln (aus Essigsäure). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe, löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und gelber Fluorescenz. Löslich in konz. Salzsäure mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dichroitisch.



7-Anilino-2-oxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-anilino-2-oxy-phenasiniumhydroxyd, 6-Anilino-aposafraanon, N-Phenyl-safraninon, Mauvindon $C_{22}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{22}H_{17}ON_3$. *B.* Man läßt p-Nitroso-phenol und N,N'-Diphenyl-m-phenylendiamin in alkoh. Salzsäure aufeinander einwirken und kocht das entstandene Chlorid mit verd. Natronlauge (O. FISCHER, HEPP, *A.* 286, 209). — Bronzeglänzendes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Sehr schwer löslich in Benzol mit roter Farbe und brauner Fluorescenz, leichter in Alkohol mit bläuvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen nach Rot umschlägt.

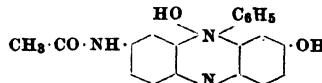


7-Salicylalamin-2-oxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-salicylalamin-2-oxy-phenasiniumhydroxyd, 6-Salicylalamin-aposafraanon, N-Salicylal-safraninon $C_{25}H_{19}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{25}H_{17}O_3N_3$. *B.* Aus Safraninon durch Erhitzen mit Salicylaldehyd auf 100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 30, 400). — Braune, bläulichglänzende Krystalle (aus Alkohol + Benzol + Ligroin). Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in die Komponenten gespalten.



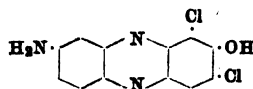
7-Acetamino-2-acetoxy-phenasin $C_{18}H_{13}O_5N_3 = N_3C_{18}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Amino-2-oxy-phenazin bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (NIETZKI, SIMON, *B.* 28, 2975). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 258° .

7-Acetamino-2-oxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-acetamino-2-oxy-phenasiniumhydroxyd, 6-Acetamino-aposafraanon, N-Acetyl-safraninon $C_{20}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{20}H_{15}O_3N_3$. *B.* Aus salzsauerm Safraninon und Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur



oder beim Erhitzen unter Druck auf 160—170° und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Natriumacetat-Lösung (O. FISCHER, HEPP, B. 30, 400). Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

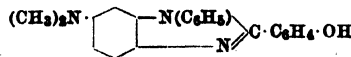
1.3-Dichlor-7-amino-2-oxy-phenasin $C_{15}H_9ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen des aus 2.6-Dichlor-4-amino-phenol und m-Phenylendiamin erhaltenen Indophenols mit Weldon-schlamm (Höchster Farb., D. R. P. 181327; C. 1907 I, 1716; *Frdl.* 8, 792). — Verwendung zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen: H. F., D. R. P. 174331, 181327; C. 1906 II, 1542; 1907 I, 1716; *Frdl.* 8, 789, 792.



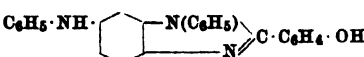
2. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}ON_2$.

1. **Aminoderivate des 2-[2-Oxy-phenyl]-benzimidazols** $C_{13}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 414).

1-Phenyl-6-dimethylamino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. s. Bd. XIII, S. 296 bei 2-Amino-5-dimethylamino-diphenylamin. — Stäbchen (aus Benzol). F: 239,5—241° (JACOBSON, KUNZ, A. 303, 361). Löslich in verd. Säuren.

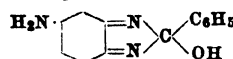


1-Phenyl-6-anilino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{25}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Man erwärmt 1-Amino-2.4-dianilino-benzol und Salicylaldehyd auf dem Wasserbad und krystallisiert das entstandene (nicht näher beschriebene) 2.4-Dianilino-1-salicylalmino-benzol wiederholt aus einem Gemisch von absol. Alkohol und wenig Benzol um (O. FISCHER, A. 286, 180). — Gelbliche Nadeln. F: 190°.



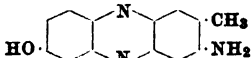
2. **Aminoderivat des 2-Oxy-2-phenyl-benzimidazolentins** $C_{13}H_{10}ON_2$.

5-Amino-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolenin $C_{13}H_{11}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. XIV, S. 135.

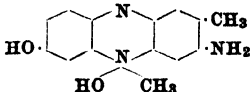


3. **Aminoderivate des 6-Oxy-2-methyl-phenazins** $C_{13}H_{10}ON_2$.

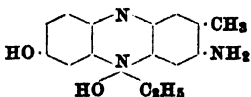
3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{11}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen eines Gemisches von 4-Amino-phenol und 2.4-Diamino-toluol mit Mangandioxyd in wäßrig-ammoniakalischer Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 208109; C. 1909 I, 1626; *Frdl.* 9, 460). — Liefert beim Verschmelzen mit Alkalipolysulfiden einen rotbraunen Schwefelfarbstoff.



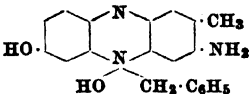
3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-hydroxymethylat-(10), **3-Amino-6-oxy-2.10-dimethyl-phenaziniumhydroxyd** $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{14}H_{14}ON_3 \cdot Cl$. B. Das Chlorid entsteht, wenn man das aus p-Nitroso-phenol (Bd. VII, S. 622) und 2-Amino-4-methylamino-toluol erhaltene Indophenol mit Mangandioxyd oxydiert und das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure auskocht (Höchster Farb., D. R. P. 181125, 189078; C. 1907 I, 1715; II, 1717; *Frdl.* 8, 515, 788). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und blauem Schein, in verd. Schwefelsäure mit gelbroter, in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe (H. F., D. R. P. 189078). Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot (H. F., D. R. P. 189078). Verwendung zur Darstellung eines bordeauxroten Schwefelfarbstoffs: H. F., D. R. P. 181125.



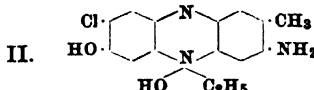
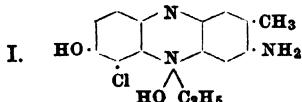
3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), **10-Äthyl-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumhydroxyd** $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{15}H_{16}ON_3 \cdot Cl$. B. Das Chlorid entsteht, wenn man das aus p-Nitroso-phenol (Bd. VII, S. 622) und 2-Amino-4-äthylamino-toluol erhaltene Indophenol mit Mangandioxyd oxydiert und das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure auskocht (Höchster Farb., D. R. P. 181125, 189078; C. 1907 I, 1715; II, 1717; *Frdl.* 8, 515, 788). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und bläulichem Schimmer; die Farbe geht beim Verdünnen in Gelbrotes über; löslich in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen in Gelbrotes übergeht (H. F., D. R. P. 189078). Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot (H. F., D. R. P. 189078). Verwendung zur Darstellung eines bordeauxroten Schwefelfarbstoffs: H. F., D. R. P. 181125.



3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-hydroxybenzylat-(10), 10-Benzyl-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{20}H_{19}ON_3 \cdot Cl$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Höchstler Farbw., D.R.P. 189078; *C.* 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 515). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und blauem Schein, die Farbe geht beim Verdünnen in Gelbrot über. Löslich in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.

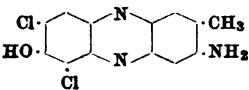


5(oder 7)-Chlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-5(oder 7)-chlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl$, Formel I oder II. — Chlorid $C_{15}H_{15}OClN_3 \cdot Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn

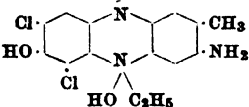


man das durch gemeinsame Oxydation eines Gemisches von 2-Chlor-4-amino-phenol und 2-Amino-4-äthylamino-toluol mit Natriumhypochlorit-Lösung oder Chlorkalk-Lösung erhaltene Indophenol mit Eisenchlorid und Soda-Lösung kocht und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure behandelt (Höchstler Farbw., D.R.P. 189078; *C.* 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 516). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und dunkelgrünem Schimmer; die Farbe wird beim Verdünnen rötlich. Löslich in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen gelbrot wird. Färbt tannierte Baumwolle bläulichrot.

5.7-Dichlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-äthylat-(10), 10-Äthyl-5.7-dichlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{15}H_{13}O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem durch gemeinsame Oxydation eines Gemisches von 2.6-Dichlor-4-amino-phenol und 2.4-Diamino-toluol erhaltenen Indophenol durch Kochen mit Mangan-dioxyd (Höchstler Farbw., D.R.P. 181327, 187868; *C.* 1907 I, 1716; II, 1667; *Frdl.* 8, 792, 793). — Krystalle (aus Ammoniak). Löslich in Eisessig mit violetter Farbe, schwer löslich in verd. Ammoniak mit gelber Farbe (H. F., D.R.P. 187868). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: H. F.

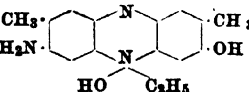


5.7-Dichlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-hydroxy-äthylat-(10), 10-Äthyl-5.7-dichlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{15}H_{13}O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{15}H_{14}OCl_2N_3 \cdot Cl$. *B.* Analog der Bildung des 10-Äthyl-5(oder 7)-chlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumchlorids (Höchstler Farbw., D.R.P. 189078; *C.* 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 515). Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe und gelblichgrünem Schein. Löslich in konz. Salzsäure mit bläulichvioletter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle bläulichrot.

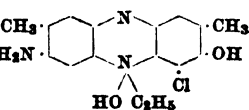


3. Aminoderivate des 3-Oxy-2.7-dimethyl-phenazins $C_{14}H_{12}ON_2$.

6-Amino-3-oxy-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-6-amino-3-oxy-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{16}H_{18}ON_3 \cdot Cl$. *B.* Analog der Bildung des 10-Äthyl-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumchlorids (Höchstler Farbw., D.R.P. 189078; *C.* 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 515). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und grünlichem Schimmer. Löslich in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen gelbrot wird. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.



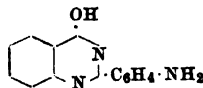
4-Chlor-6-amino-3-oxy-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-4-chlor-6-amino-3-oxy-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{16}H_{18}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{16}H_{17}OClN_3 \cdot Cl$. *B.* Analog der Bildung des 10-Äthyl-5(oder 7)-chlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenaziniumchlorids (Höchstler Farbw., D.R.P. 189078; *C.* 1907 II, 171; *Frdl.* 8, 515). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und grünem Schein, in konz. Salzsäure mit bläulich-violetter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle bläulichrot.



g) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-18} ON_2$.Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}ON_2$.

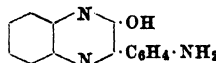
1. *Aminoderivat des 4-Oxy-2-phenyl-chinazolins* $C_{14}H_{10}ON_2$.

4-Oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinazolin $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-[2-Amino-phenyl]-chinazolon-(4), S. 471.

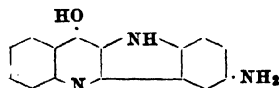


2. *Aminoderivat des 3-Oxy-2-phenyl-chinoxalins* $C_{14}H_{10}ON_2$.

3-Oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-[2-Amino-phenyl]-chinoxalon-(3), S. 471.

h) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-20} ON_2$.1. Aminoderivate des Oxychindolins $C_{15}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 449).

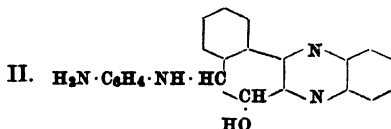
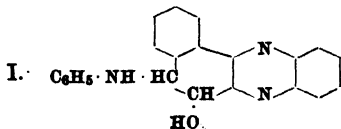
5'-Amino-4-oxy-[indolo-3',2':2,3-chinolin]¹⁾, Amino-oxy-chindolin $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Aus Nitro-oxy-chindolin (Bd. XXIII, S. 450) durch Erwärmen mit Natriumsulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung (FICHTER, BOEHRINGER, B. 39, 3940). — Nadeln (aus verd. Alkohol). — $C_{15}H_{11}ON_3$ + HCl. Leichter löslich in Alkohol als in Wasser.



Benzalamino-oxy-chindolin $C_{22}H_{15}ON_3 = N_2C_{15}H_8(OH) \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$. B. Durch Erwärmen von Amino-oxy-chindolin mit Benzaldehyd in Alkohol (FICHTER, BOEHRINGER, B. 39, 39, 40). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol).

2. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}ON_2$.1. *Aminoderivate des 4-Oxy-3,4-dihydro-1,2-benzo-phenazins* $C_{15}H_{13}ON_2$.

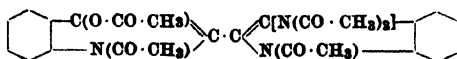
3-Anilino-4-oxy-3,4-dihydro-1,2-benzo-phenazin $C_{22}H_{17}ON_2$, Formel I. B. Beim Kochen von 3,4-Oxido-3,4-dihydro-1,2-benzo-phenazin (Syst. No. 4498) mit Anilin in alkoh. Lösung (ZINCKE, B. 26, 621). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 204—205°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Benzol. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Säuren Anilin und 4-Oxy-1,2-benzo-phenazin. Färbt sich beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge blau. Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure mit gelbroter Farbe.



3-[2-Amino-anilino]-4-oxy-3,4-dihydro-1,2-benzo-phenazin $C_{22}H_{18}ON_4$, Formel II. B. Beim Kochen von 3,4-Oxido-3,4-dihydro-1,2-benzo-phenazin mit o-Phenyldiamin in alkoh. Lösung (ZINCKE, B. 26, 621). — Gelbes, körniges Pulver. F: 200°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einw. von Salzsäure o-Phenyldiamin und 4-Oxy-1,2-benzo-phenazin.

2. *Aminoderivat des 3-Oxy-diindolyls-(2,2')* $C_{18}H_{13}ON_3$.

1,1'-Diacetyl-3'-diacetylamino-3-acet-oxy-diindolyl-(2,2') $C_{28}H_{23}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Indigo-monoxim



(Bd. XXIV, S. 425) durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (THIELE, PICKARD, B. 31, 1253). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 176°, zersetzt sich bei 180°. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Indigweiß.

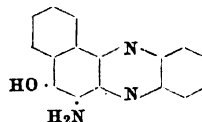
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

i) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$.1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{18}H_{10}ON_2$.

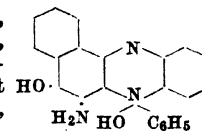
1. *Aminoderivate des 3-Oxy-1.2-benzo-phenazins* $C_{18}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 452).

4-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin und Derivate.

4-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin, 5-Amino- α -naphth-eurhodol (5-Amino-6-oxy-naphthophenazin) $C_{18}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Acetamino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin durch Verseifen mit 50%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, BARCHE, *B.* 33, 3071). — Dunkelvioletten Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 225°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft braun.



4-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-4-amino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 5-Amino-rosindon $C_{22}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{22}H_{15}ON_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-rosindon durch Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, BARCHE, *B.* 33, 3072). Dunkelblaue, kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol + Benzol). *F.*: 215—216°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigsäure mit dunkelblauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, die beim Verdünnen über Grün in Rot übergeht; bei starkem Verdünnen fällt die Base aus.



4-Anilino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin $C_{22}H_{15}ON_3 = N_2C_{16}H_9(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin durch Kochen mit Anilin in Alkohol (LINDENBAUM, *B.* 34, 1056). — Rote Nadeln (aus Eisessig), rote Blättchen (aus Benzol). *F.*: 210—220°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig. Löslich in alkoh. Alkalilauge und Natriumäthylat-Lösung mit violetter Farbe. Unlöslich in wäßr. Alkalilauge.

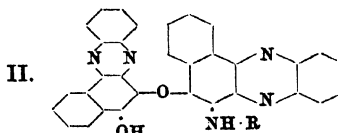
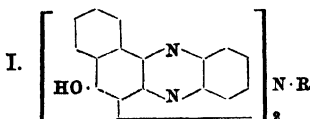
4-Acetamino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{17}O_2N_3 = N_2C_{16}H_9(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) mit o-Phenylendiamin bei Gegenwart von Natriumacetat in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, BARCHE, *B.* 33, 3071). — Braungelbe Nadelchen (aus Eisessig). *F.*: 257—258°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe, die bei starkem Verdünnen in Orangegelb umschlägt.

4-Acetamino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-4-acetamino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 5-Acetamino-rosindon $C_{24}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{24}H_{17}O_2N_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) mit 2-Amino-diphenylamin in 80%iger Essigsäure auf 100—110° (KEHRMANN, BARCHE, *B.* 33, 3071). Rote Nadeln (aus Alkohol + Benzol). *F.*: 249—250°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig roter Farbe, die beim Verdünnen in Orangerot übergeht.



4-Acetylanilino-3-acetoxy-1.2-benzo-phenazin $C_{26}H_{21}O_4N_3 = N_2C_{16}H_9(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 226° (LINDENBAUM, *B.* 34, 1057).

Bis-[3-oxy-1.2-benzo-phenaziny]- (4) -amin oder **[3-Oxy-1.2-benzo-phenaziny]- (4) -[4-amino-1.2-benzo-phenaziny]- (3) -äther** $C_{32}H_{19}O_2N_6$, Formel I oder II



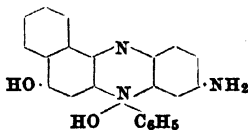
(R = H). *B.* Aus 4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad oder aus 4-Anilino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin beim Aufbewahren in

alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (LINDENBAUM, B. 34, 1058). — Olivgrüne Nadelchen mit $1\text{H}_2\text{O}$. Färbt sich beim Erhitzen blau; schmilzt nicht bis 300° . Unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

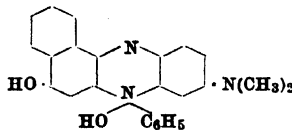
Äthyl-bis-[3-oxy-1.2-benzo-phenaziny-(4)]-amin oder [3-Oxy-1.2-benzo-phenaziny-(4)]-[4-äthylamino-1.2-benzo-phenaziny-(3)]-äther $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_5$, Formel I oder II (S. 437) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). B. Aus 4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Äthylamin-Lösung (LINDENBAUM, B. 34, 1059). Olivgrüne, amorphe Masse.

Derivate des 6-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazins.

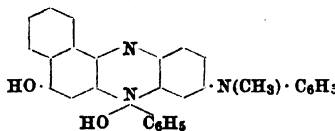
6-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Amino-rosindon $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. B. Aus N-Phenyl-3-amino-rosindulin beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 190° bis 200° , Behandeln des entstandenen Chlorids mit Kalilauge und Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 321). Grünlich schimmernde Prismen. F: ca. 270° (Zers.). Die Lösung in Alkohol ist eosinrot und fluoresciert gelbrot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung erst braun, dann scheiden sich rote Flocken ab. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf 220 — 225° 3-Oxy-rosindon.



6-Dimethylamino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-dimethylamino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Dimethylamino-rosindon $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. B. Aus 3-Dimethylamino-rosindulin beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 140 — 150° , neben 3-Oxy-rosindon (O. FISCHER, HEPP, C. 1902 II, 805). Aus Neutralblau (S. 361) beim Erwärmen mit Natriumdisulfid-Lösung und Behandeln der entstandenen Sulfonsäure mit alkoh. Natronlauge (AGFA, D.R.P. 102458; C. 1899 II, 504; Frdl. 5, 362; vgl. AGFA, D.R.P. 97211; C. 1898 II, 586; Frdl. 5, 354). Grünliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (F., H.). Die grünlichbraune Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach dichroitisch (F., H.).

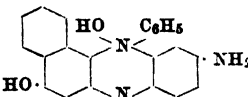


6-Methylanilino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-methylanilino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Methylanilino-rosindon $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel. B. Die Anhydrobase entsteht aus 10-Phenyl-6-methylanilino-1.2-benzo-phenaziniumjodid bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge an der Luft (O. FISCHER, HEPP, B. 31, 306; AGFA, D.R.P. 97211; C. 1898 II, 586; Frdl. 5, 354). — Anhydrobase $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. Grünschimmernde Krystalle (aus Alkohol). F: 235 — 237° (F., H.). Löslich in Alkohol mit roter Farbe und brauner Fluorescenz; die Lösung in Benzol fluoresciert rot (F., H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen violett, beim Erwärmen blau wird (F., H.). — $2\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ON}_3 \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$. Grünschimmernde Prismen (F., H.).

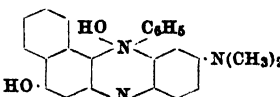


Derivate des 7-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazins.

7-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-amino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Amino-naphthoprasindon) $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel. B. Das Sulfat entsteht aus 9-Phenyl-3.7-diamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, AEBI, B. 32, 935). — Anhydrobase $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. B. Aus dem Sulfat beim Behandeln mit Ammoniak (K., A.). Blaugrüne Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser mit grüner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, die beim Verdünnen in Blau übergeht. — Sulfat. Dunkelblaue, violettglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit violettstichig blauer Farbe.



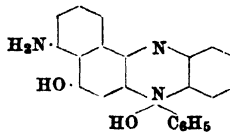
7-Dimethylamino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-dimethylamino-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Dimethylamino-naphthoprasindon) $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel. B. Das Sulfat entsteht aus 9-Phenyl-7-dimethylamino-3-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, AEBI, B. 32, 937). — Anhydrobase $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}_3$. B. Aus dem Sulfat durch Kochen mit verd. Ammoniak



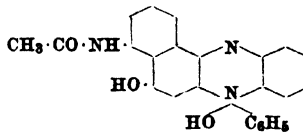
(K., Ar.). Hellgrüne Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser und in Alkohol mit grüner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, die beim Verdünnen in Blaugrün übergeht. — Sulfat. Grünblaue, kupferglänzende Nadeln. Löslich in kaltem Wasser mit blaugrüner Farbe. Gibt bereits beim Kochen mit Wasser die Base.

Derivate des 3'-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazins.

3'-Amino-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10)¹⁾, 10-Phenyl-3'-amino-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd]¹⁾, 7-Amino-rosindon $C_{23}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{22}H_{15}ON_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) mit 2-Amino-diphenylamin in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad; man führt das Reaktionsprodukt in die Acetylverbindung (s. u.) über, verseift diese durch Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure und neutralisiert die Lösung (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3283). Bronze-glänzende Blätter (aus Alkohol). *F.*: 253°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol mit violetter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in dünner Schicht grünlichgrauer Farbe, die beim Verdünnen über Braungrün und Orange nach Rot umschlägt.

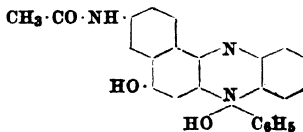


3'-Acetamino-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3'-acetamino-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd], 7-Acetamino-rosindon $C_{24}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{23}H_{17}ON_3$. *B.* Aus 10-Phenyl-3'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] bei der Einw. von kalter alkoholischer Natronlauge in Gegenwart von Luft (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3280). Aus 7-Amino-rosindon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (K., St., *B.* 33, 3283). Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 280°. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure und Alkohol mit gelblich-fuchsinroter Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert rot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwärzlichvioletter Farbe.

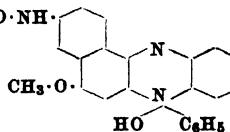


Derivate des 4'-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazins.

4'-Acetamino-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10)¹⁾, 10-Phenyl-4'-acetamino-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd]¹⁾, 8-Acetaminorosindon $C_{24}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{23}H_{17}ON_3$. *B.* Aus 10-Phenyl-3-anilino-4'-acetamino-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumchlorid] durch Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 175–180°, Neutralisieren mit Ammoniumcarbonat und Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) 8-Amino-rosindons mit Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, SILBERSTEIN, *B.* 33, 3303). Ziegelrote, grünglänzende Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmilzt nicht bis 310°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig und Nitrobenzol mit gelblicher Farbe und roter bis grügelber Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, die beim Verdünnen über Gelb in Rot übergeht. Liefert bei der Einw. von Dimethylsulfat in heißem Nitrobenzol 10-Phenyl-4'-acetamino-3-methoxy-[benzo-1'2':1.2-phenazinium-methylsulfat] (s. u.).



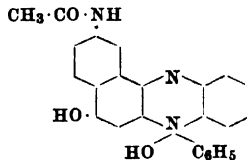
4'-Acetamino-3-methoxy-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-4'-acetamino-3-methoxy-[benzo-1'2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{25}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Methylsulfat entsteht aus 8-Acetaminorosindon durch Behandeln mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° (KEHRMANN, SILBERSTEIN, *B.* 33, 3305). — Methylsulfat. Orangefarbenes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen goldgelb wird. Gibt bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Aufkochen mit Alkalilauge 8-Acetaminorosindon. Gibt beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Ammoniak 8-Acetaminorosindulin. — $2C_{22}H_{19}O_3N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Flocken.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

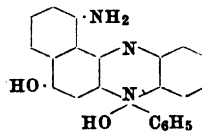
Derivate des 5'-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazins.

5'-Acetamino-3-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10)¹), 10-Phenyl-5'-acetamino-3-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]¹), 9-Acetamino-rosindon $C_{24}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{24}H_{17}O_3N_3$. *B.* Aus 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) durch Erhitzen mit 2-Amino-diphenylamin in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad und nachfolgendes Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) 9-Amino-rosindons mit Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3290). Aus 10-Phenyl-5'-acetamino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] in wäbrig-alkoholischer Natronlauge beim Aufbewahren an der Luft (K., St.). Rote Blättchen. F: 325—335°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther mit roter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit in dünner Schicht bei durchfallendem Licht grüner, in dicker Schicht roter Farbe, die bei mäßigem Verdünnen in Braunrotviolett, bei sehr starkem Verdünnen in Rosa übergeht.

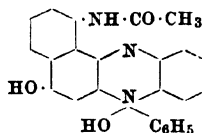


Derivate des 6'-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazins.

6'-Amino-3-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10)¹), 10-Phenyl-6'-amino-3-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]¹), 10-Amino-rosindon $C_{22}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{22}H_{15}ON_3$. *B.* Aus 10-Acetamino-rosindon (s. u.) durch Erwärmen mit konz. Salzsäure und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* 34, 1229). Dunkelrote, messingglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelblichroter Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach gelblichrot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die bei starkem Verdünnen in Rot übergeht.



6'-Acetamino-3-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6'-acetamino-3-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], 10-Acetamino-rosindon $C_{24}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{24}H_{17}O_3N_3$. *B.* Aus 8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) durch Erhitzen mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin, Natriumacetat und 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* 34, 1228). Man erwärmt 10-Phenyl-6'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, neutralisiert mit Natriumcarbonat und läßt auf die Lösung der entstandenen Acetylverbindung in wäbrig-alkoholischer Natronlauge Luft einwirken (K., M.). Aus 10-Amino-rosindon durch Aufkochen mit Essigsäureanhydrid (K., M.). Rotbraune, messingglänzende Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Sublimiert bei ca. 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Alkohol + Benzol mit gelblichroter Farbe und gelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure erscheint in dicker Schicht rot, in dünner Schicht grünlichbraun und wird bei mäßigem Verdünnen hellrot.

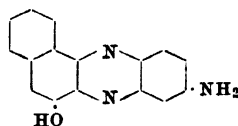


Derivat eines x-Amino-3-oxy-1.2-benzo-phenazins.

Aminorosindon $C_{22}H_{17}O_3N_3$. Vgl. hierzu x-Amino-rosindon $C_{22}H_{15}ON_3$, Bd. XXIII, S. 454.

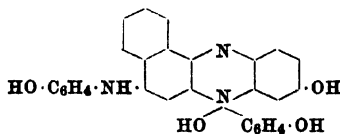
2. **Aminoderivat des 4-Oxy-1.2-benzo-phenazins** $C_{16}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 456).

6-Amino-4-oxy-1.2-benzo-phenazin, 3-Amino-β-naphthoeurhodol (3-Amino-5-oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chrysoidin mit 2.3-Dioxy-naphthalin in Anilin auf 160° (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* 38, 1822). — Rotbraune Nadeln. F: 263°.



3. **Aminoderivate des 6-Oxy-1.2-benzo-phenazins** $C_{16}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 457).

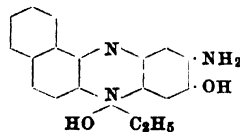
10-[4-Oxy-phenyl]-3-[4-oxy-anilino]-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 13-Oxy-6-[4-oxy-anilino]-isosindon $C_{26}H_{21}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{26}H_{20}O_4N_3 \cdot Cl$. *B.* Aus 1-Nitro-naphthalin durch Erhitzen mit p-Amino-phenol und Salzsäure auf 160—170° (KALLE & Co., D. R. P. 158077; C. 1905 I,



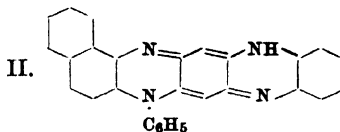
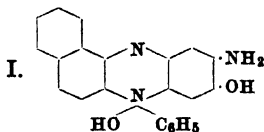
¹) Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

484; *Frdl.* 7, 342). Aus 1-Amino-naphthalin durch Erhitzen mit 4-Amino-phenol in Salzsäure bei Gegenwart von 2-Nitro-phenol oder 4-Nitro-phenol auf 160–170° (K. & Co., D. R. P. 158077). Aus salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) und 4-Amino-phenol beim Verschmelzen oder beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (K. & Co., D. R. P. 158077, 158101, 160789; *C.* 1905 I, 484, 707; II, 284; *Frdl.* 7, 342, 783; *S.* 522). Aus 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) und 4-Amino-phenol durch Erhitzen mit Salzsäure bei Gegenwart von 4-Nitro-anilin auf 170–180° (K. & Co., D. R. P. 158100; *C.* 1905 I, 484; *Frdl.* 7, 343). Gelbrote Flocken. Löslich in verd. Natronlauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (K. & Co., D. R. P. 160789). Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 152373, 160790; *C.* 1905 I, 484; II, 284; *Frdl.* 7, 529; *S.* 797.

7-Amino-6-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-7-amino-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die nicht näher beschriebene Anhydrobase entsteht aus dem Anhydrid des 10-Äthyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds (Bd. XXIII, S. 457) bei der Einw. von Hydroxylamin in alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* 33, 1490; vgl. F., H., *B.* 38, 3436; F., ARNTZ, *B.* 39, 3807; KEHRMANN, PRAGER, *B.* 40, 1235; F., RÖMER, *B.* 40, 3406). — Chlorid $C_{18}H_{16}ON_3 \cdot Cl$. Bläulich schimmernde Nadeln (F., H., *B.* 38, 1490).

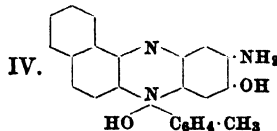
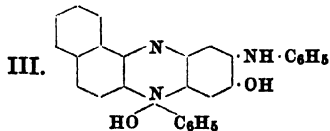


7-Amino-6-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-amino-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, **2-Amino-isorosindon** $C_{22}H_{17}O_2N_3$, Formel I. *B.* Die Anhydrobase entsteht aus Isorosindon bei der Einw. von Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* 33, 1490; *S.* 38, 3436; F., ARNTZ, *B.* 39, 3807; vgl. KEHRMANN, PRAGER, *B.* 40, 1235, 1236; F., RÖMER, *B.* 40, 3406). — Die Anhydrobase liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Isorosindon und in geringer Menge 2-Oxy-isorosindon (F., H., *B.* 33, 1490; K., P.). Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salz-



säure unter Druck auf 180–190° entsteht 10-Phenyl-6.7-dioxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (F., A.; K., P.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150° 2-Anilino-isorosindon (F., R.). Beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin und salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol unter Druck auf 140–150° erhält man N-Phenyl-benzofluorindin (Formel II; Syst. No. 4033) (F., R.); reagiert analog mit 2-Amino-diphenylamin (F., R.). — Anhydrobase $C_{22}H_{15}ON_3$. Metallisch grünglänzende Spieße (aus Alkohol). F: 242° (K., SCHWARZENBACH, *B.* 41, 479). Bildet mit Isorosindon Mischkristalle; Trennung von Isorosindon durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol (K., P.). Löslich in Eisessig mit braun-roter Farbe (F., H., *B.* 33, 1490). Löslich in Alkohol mit brauner Farbe, die auf Zusatz von viel Salzsäure im auffallenden Licht grün, im durchfallenden bräunlichrot wird (F., H., *B.* 33, 1490). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen erst grün, in dicker Schicht purpurrot, dann rot (K., SCH.; vgl. F., H., *B.* 33, 1490). — Chlorid $C_{22}H_{14}ON_3 \cdot Cl$. Metallisch grünglänzende, im durchfallenden Licht rote Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von viel konz. Salzsäure in Grün übergeht (F., A., *B.* 39, 3808).

7-Anilino-6-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-anilino-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, **2-Anilino-isorosindon** $C_{28}H_{21}O_2N_3$, Formel III. — Anhydrobase $C_{28}H_{19}ON_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-isorosindon mit

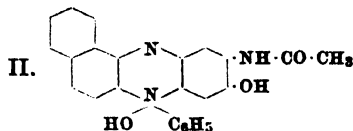
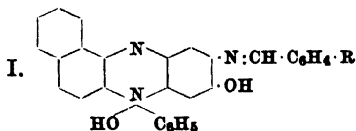


Anilin und salzsaurem Anilin auf 150° (O. FISCHER, RÖMER, *B.* 40, 3409). Bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol + etwas Ammoniak). F: 282–284°. Sehr schwer löslich in Alkohol mit roter Farbe, leichter in Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen allmählich in Violett übergeht.

10-o-Tolyl-7-amino-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-11-methyl-isorosindon $C_{23}H_{19}O_2N_2$, Formel IV (S. 441). *B.* Die nicht näher beschriebene Anhydrobase entsteht aus dem Anhydrid des 10-o-Tolyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds durch Erwärmen mit Hydroxylamin in alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* 33, 1491; vgl. F., ARNTZ, *B.* 39, 3811; KEHRMANN, PRAGER, *B.* 40, 1235; F., RÖMER, *B.* 40, 3406). — Chlorid $C_{23}H_{18}ON_2 \cdot Cl$. Grünglänzende Prismen (aus Alkohol + Äther). Löslich in Alkohol mit gelbrosa Farbe. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen grünlich-gelb. — $C_{23}H_{18}ON_2 \cdot Cl + C_{23}H_{17}ON_2 + AuCl_3$ bezw. $2C_{23}H_{17}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Grünglänzende Nadeln (aus Wasser).

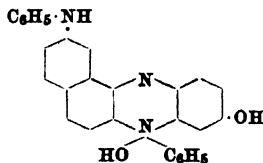
7-Benzalamino-6-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-benzalamino-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Benzalamino-isorosindon $C_{29}H_{21}O_2N_2$, Formel I (R = H). — Anhydrobase $C_{29}H_{19}ON_2$. *B.* Aus 2-Amino-isorosindon durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (O. FISCHER, ARNTZ, *B.* 39, 3808). Rote Krystalle (aus Chloroform oder Pyridin). Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in die Komponenten gespalten.

7-[4-Nitro-benzalamino]-6-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-[4-nitro-benzalamino]-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-[4-Nitro-benzalamino]-isorosindon $C_{29}H_{19}O_4N_4$, Formel I (R = NO₂). — Anhydrobase $C_{29}H_{17}O_3N_4$. *B.* Durch Kochen von 2-Amino-isorosindon mit 4-Nitro-benzaldehyd in Xylol (O. FISCHER, ARNTZ, *B.* 39, 3808). Rote Nadelchen. Sehr schwer löslich außer in Pyridin.



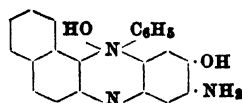
7-Acetamino-6-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-acetamino-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Acetamino-isorosindon $C_{28}H_{21}O_2N_2$, Formel II. — Anhydrobase $C_{28}H_{19}ON_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-isorosindon mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, ARNTZ, *B.* 39, 3808). Stahlblaue Blättchen (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol mit roter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Gelb umschlägt. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

5'-Anilino-6-oxy-[benzo-1':2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10)¹⁾, 10-Phenyl-5'-anilino-6-oxy-[benzo-1':2':1.2-phenaziniumhydroxyd]¹⁾, 9-Anilino-isorosindon $C_{28}H_{21}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{28}H_{19}ON_2$. *B.* Aus p-Nitroso-phenol und N,N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) bei der Einw. von konz. Salzsäure in Alkohol, zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei Siedehitze und nachfolgendem Kochen des entstandenen Chlorids mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (O. FISCHER, HEPP, *A.* 286, 226). Rotbraunes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol mit weinroter Farbe und schwach bordeauxroter Fluorescenz. Löslich in Alkohol mit violett-blauer Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Grün übergeht. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine weinrote Lösung, die beim Verdünnen erst grün, dann unter Abscheidung grüner Flocken braun wird. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 200° 9-Oxy-isorosindon.



4. Aminoderivate des 7-Oxy-1.2-benzo-phenazins $C_{16}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 460).

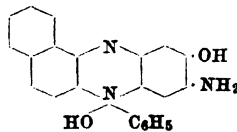
6-Amino-7-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-amino-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{17}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{22}H_{15}ON_2$. *B.* Aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des 9-Phenyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorids beim Behandeln mit wäßr. Diäthylamin-Lösung (KEHRMANN, LEVY, *B.* 31, 3103). Gelbrote Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). Schmilzt



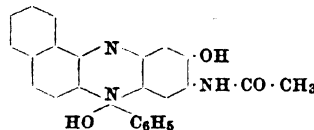
¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit gelbroter Farbe. Löslich in verd. Mineralsäuren mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die beim Verdünnen über Blauviolett in Rot übergeht.

6-Amino-7-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Das Chlorid entsteht durch Kochen von 5-Amino-4-oxy-o-chinon mit N²-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, B. 41, 477). — Anhydrobase $C_{22}H_{15}ON_3$. B. Aus dem Chlorid bei der Einw. von Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen (K., SCH.). Dunkelbraune Nadeln oder Körner (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 320°. Unlöslich in Wasser. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Eis über Blau, Rotviolett und Braunrot farblos unter Abscheidung rotbrauner Krystalle. — Chlorid $C_{22}H_{16}ON_3 \cdot Cl$. Bronzeglänzende oder metallgrüne Blätter (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Löslich in Wasser und Alkohol mit gelbroter bis blutroter Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert rot.

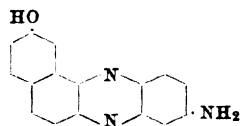


6-Acetamino-7-oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-acetamino-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Die Anhydrobase entsteht aus der Anhydrobase des 10-Phenyl-6-amino-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, B. 41, 479). — Anhydrobase $C_{24}H_{17}O_2N_3$. Blauschwarze Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 342°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit schmutzig violetter Farbe. Leicht löslich in verd. Salzsäure mit orangegelber Farbe. Die fast schwarze Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Eis erst violett, dann orangefarben. — Chlorid. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser mit rötlich-gelber Farbe; die wäßr. Lösung fluoresciert.

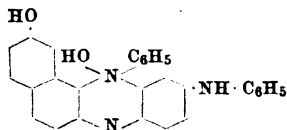


5. *Aminoderivate des 5'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazins]* $C_{16}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIII, S. 461).

6-Amino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]¹⁾ (3-Amino-9-oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Chrysoidin und 2.7-Dioxy-naphthalin bei 160° (ULLMANN, ANKERSMIT, B. 38, 1817). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol oder Anilin). F: 350°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Löslich in Eisessig mit roter, bläulicher Farbe. Die rotviolette Lösung in rauchender Salzsäure wird beim Verdünnen rot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser über Blau und Violett in Rot übergeht; gleichzeitig scheidet sich das rote Sulfat ab. Löslich in Natronlauge mit orangegelber Farbe.



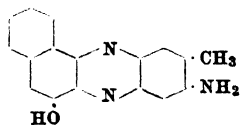
7-Anilino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9)¹⁾, 9-Phenyl-7-anilino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]¹⁾ $C_{28}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{28}H_{20}ON_3 \cdot Cl$. B. Aus 9-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] bei der Einw. von Anilin in Alkohol (KEHRMANN, BRUNEL, B. 41, 1835). Metallisch rotglänzende Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Kaum löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol mit dunkelblauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die beim Verdünnen über Blaugrün in Dunkelblau übergeht.



2. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_{17}H_{12}ON_2$.

1. *Aminoderivat des 4-Oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazins* $C_{17}H_{12}ON_2$ (vgl. Bd. XXIII, S. 463).

6-Amino-4-oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (3-Amino-5-oxy-2-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 5-Benzolazo-2.4-diamino-toluol mit 2.3-Dioxy-naphthalin und Anilin auf 150—160°, neben 6-Amino-4-anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (ULLMANN, ANKERSMIT, B. 38, 1820). — Gelbbraune Nadeln (aus Anilin). F: 260°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Anilin und Nitrobenzol. Löslich

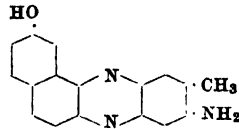


¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

in Eisessig mit roter Farbe. Löslich in Natronlauge mit orangegelber Farbe, unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen über Grün und Blauviolett rot unter Abscheidung braunroter Nadeln. Die schmutzig grüne Lösung in rauchender Salzsäure wird beim Verdünnen violettrot. — $\text{NaC}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit gelber Farbe.

2. **Aminoderivat des 5'-Oxy-7-methyl-[benzo-1'.2':1.2-phenazins]** $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2$.

6-Amino-5'-oxy-7-methyl-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]¹⁾ $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Benzol-azo-2.4-diamino-toluol mit 2.7-Dioxy-naphthalin auf 165° (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* 38, 1818). — Gelbbraune Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol. — $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2$ + HCl. Rote Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°. Löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert grün.

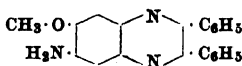


k) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-26}\text{ON}_2$.

Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_2$.

1. **Aminoderivat des 6-Oxy-2.3-diphenyl-chinoxalins** $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (Bd. XXIII, S. 469).

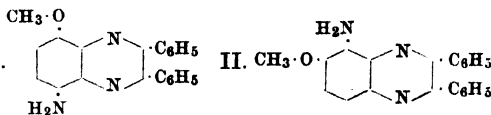
7-Amino-6-methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dinitro-2-amino-anisol durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure und Erwärmen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) 2.4.5-Triamino-anisols mit Benzil auf dem Wasserbad (MELDOLA, EYRE, *Soc.* 79, 1077). — Braune Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 194—195°. Sehr leicht löslich in Benzol. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt grüne Fluorescenz, die beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wieder auftritt. Löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen verschwindet.



7-Acetamino-6-methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{N}_2\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-2-acetamino-anisol analog der vorhergehenden Verbindung (MELDOLA, EYRE, *Soc.* 79, 1076). — Ockerfarbene Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 223° bis 224°. Löslich in Alkohol mit bräunlicher Farbe; die Lösung fluoresciert schwach.

2. **Aminoderivat des 5- oder des 6-Oxy-2.3-diphenyl-chinoxalins** $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (Bd. XXIII, S. 469).

8-Amino-5-methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin oder 5-Amino-6-methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. I. Formel I oder II. *B.* Aus salzsaurem 2.3.4-Triamino-anisol durch Erhitzen mit der berechneten Menge Benzil in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (MELDOLA, EYRE, *Soc.* 81, 993). — Ockerfarbnes Krystallpulver (aus Toluol). *F.*: ca. 214° bis 215°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in alkoh. Salzsäure mit strohgelber Farbe.

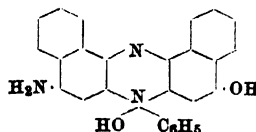


l) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-28}\text{ON}_2$.

Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ON}_2$.

1. **Aminoderivat des 3-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazins** $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (Bd. XXIII, S. 472).

6-Amino-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (Aminonaphthindon) $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht aus 10-Phenyl-3.6-diamino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumchlorid durch 9-stündiges Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 190—200° (O. FISCHER, HEPP, *A.* 286, 229). — Die Anhydrobase liefert beim Erhitzen mit Eisessig

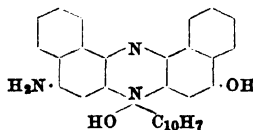


¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

und Salzsäure auf 200—220° 10-Phenyl-3.6-dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumchlorid. — Anhydrobase $C_{32}H_{17}ON_3$. B. Aus dem Chlorid durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (F., H.). Grüne Tafeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol. Die Lösungen in Benzol und Alkohol fluorescieren rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden rot; sie wird beim Verdünnen erst braungelb, dann rot unter Abscheidung roter Flocken. — Chlorid $C_{32}H_{18}ON_3 \cdot Cl$. Bronzeglänzende Nadeln.

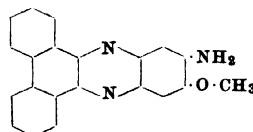
6-Anilino-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-anilino-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (Anilinonaphthindon) $C_{32}H_{23}O_2N_3 = (HO)(C_6H_5)N_2C_{10}H_7(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. — Anhydrobase $C_{32}H_{21}ON_3$. B. Aus der Anhydrobase des 10-Phenyl-3-amino-6-anilino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyds durch Erhitzen mit 50%iger Essigsäure unter Druck auf 200° (O. FISCHER, HEPP, A. 272, 336). Aus der Anhydrobase des 10-Phenyl-3.6-dianilino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyds durch Erhitzen mit 50%iger Essigsäure im Rohr auf 250° (F., H., A. 272, 342). Bläulichschwarze Blättchen (aus verd. Alkohol), die im durchfallenden Licht violett erscheinen. Löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe und braunroter Fluoreszenz; auf Zusatz von Mineralsäuren wird die Fluoreszenz bei starker Verdünnung blaugrün; die Farbe der Lösung bleibt unverändert. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Verdünnen fallen violettrote Flocken aus. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck auf 200° 10-Phenyl-3.6-dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumchlorid.

10- α -Naphthyl-6-amino-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{30}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{30}H_{19}ON_3$. B. Aus 10- α -Naphthyl-3.6-diamino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumsulfat beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200—210° und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Alkalilauge (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 236). Grünschimierende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden rot und wird beim Verdünnen erst violett, dann rot unter Abscheidung roter Flocken.



2. **Aminoderivat des 6-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenazins** $C_{20}H_{12}ON_3$ (Bd. XXIII, S. 474).

7-Amino-6-methoxy-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 7-Amino-6-methoxy-[phenanthreno-9'10':2.3-chinoxalin]¹⁾ $C_{21}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.5-Dinitro-2-amino-anisol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Kondensation des entstandenen (nicht näher beschriebenen) 2.4.5-Triamino-anisols mit Phenanthrenchinon in heißem Eisessig (MELDOLA, EYRE, Chem. N. 83, 287). — Braune Krystalle mit $1C_7H_8$ (aus Toluol). F: ca. 237°. Löslich in Alkohol mit grüner Fluoreszenz.



m) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}ON_2$.

2-Phenyl-1.4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-dihydrophthalasin $C_{27}H_{36}ON_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \\ \diagdown C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus 4''-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 281) und Phenylhydrazin (GUYOT, STAEBLING, C. r. 138, 212; Bl. [3] 33, 1158). — Gelbe Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: ca. 213°. Schwer löslich in Alkohol.

2-Phenyl-1.4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-äthoxy-phenyl]-dihydrophthalasin $C_{28}H_{38}ON_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \\ \diagdown C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus 4''-Dimethylamino-4'-äthoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIV, S. 281) und Phenylhydrazin (GUYOT, STAEBLING, C. r. 138, 213; Bl. [3] 33, 1160). — Gelbe Nadeln. F: ca. 186° (unkorr.).

¹⁾ Zur Stellsungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1.4-Dibenzoyl-3.6-diamino-2.5-dioxy-dihydropyrazin $C_{18}H_{16}O_4N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot N < \begin{smallmatrix} C(NH_2):C(OH) \\ C(OH):C(NH_2) \end{smallmatrix} > N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IX, S. 232.

1.4-Di-p-toluy-3.6-dianilino-2.5-dioxy-dihydropyrazin $C_{32}H_{28}O_4N_4 =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N < \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_5):C(OH) \\ C(OH):C(NH \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IX, S. 488.

1.4-Dicuminoyl-3.6-dianilino-2.5-dioxy-dihydropyrazin $C_{38}H_{36}O_4N_4 =$
 $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N < \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_5):C(OH) \\ C(OH):C(NH \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IX, S. 548.

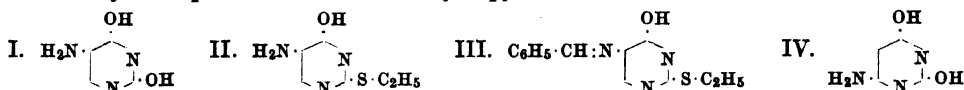
b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. Aminoderivate des 2.4-Dioxy-pyrimidins $C_4H_4O_2N_2$ (Bd. XXIII, S. 482).

5-Amino-2.4-dioxy-pyrimidin $C_4H_5O_2N_3$, Formel I, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 463.

5-Amino-4-oxo-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_7ON_3S$, Formel II, ist desmotrop mit 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-imino-tetrahydropyrimidin, S. 62.

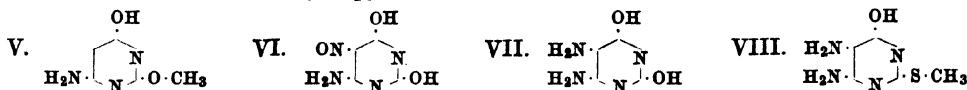


5-Benzalamino-4-oxo-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_{13}H_{13}ON_3S$, Formel III, ist desmotrop mit 5-Benzalamino-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4), S. 505.

6-Amino-2.4-dioxy-pyrimidin $C_5H_5O_2N_3$, Formel IV, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 469.

6-Amino-4-oxo-2-methoxy-pyrimidin $C_5H_7O_2N_3$, Formel V, ist desmotrop mit 2-Methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, S. 62.

5-Nitroso-6-amino-2.4-dioxy-pyrimidin $C_4H_4O_3N_4$, Formel VI. Vgl. hierzu 2.6-Di-oxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 509.

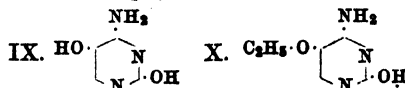


5.6-Diamino-2.4-dioxy-pyrimidin (4.5-Diamino-uracil) $C_4H_6O_2N_4$, Formel VII, ist desmotrop mit 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 481.

5.6-Diamino-4-oxo-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_8ON_4S$, Formel VIII, ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin, S. 87.

2. Aminoderivate des 2.5-Dioxy-pyrimidins $C_4H_4O_2N_2$ (Bd. XXIII, S. 482).

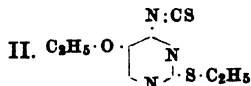
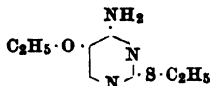
4-Amino-2.5-dioxy-pyrimidin $C_4H_5O_2N_3$, Formel IX, ist desmotrop mit 2.5-Dioxo-4-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 463.



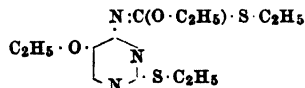
4-Amino-2-oxo-5-äthoxy-pyrimidin (5-Äthoxy-cytosin) $C_6H_8O_2N_3$, Formel X, ist desmotrop mit 5-Äthoxy-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, S. 60.

4-Amino-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_{13}ON_3S$, Formel I (S. 447), ist desmotrop mit 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin, S. 55.

4-Thiocarbonylamino-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin, [5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-senföl $C_8H_{11}ON_2S_2$, Formel II. *B.* Aus 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin beim Erhitzen auf 105—110° (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* 36, 143). — Hygroskopische Krystalle. F: 45—50°. Kp_{15-25} : 228—235°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-thioureido-pyrimidin (S. 57); reagiert analog mit Anilin (J., McC.).

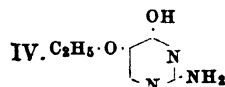
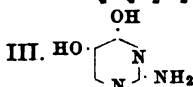


Monothiokohlsäure-diäthylester-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)-imid], 4-[(Äthoxy-äthylmercapto-methylen)-amino]-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_{12}H_{19}O_3N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-thiocarbaminsäure-Ö-äthylester (S. 57) bei der Einw. von äquimolekularen Mengen Natriumäthylat und Äthylbromid in Alkohol (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* 36, 154). — Öl. — Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung entsteht O-Äthyl-N-[5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-isoharnstoff (S. 56).



3. Aminoderivate des 4.5-Dioxy-pyrimidins $C_4H_4O_2N_2$.

2-Amino-4.5-dioxy-pyrimidin $C_4H_4O_2N_3$, Formel III, ist desmotrop mit 4.5-Dioxo-2-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 463.

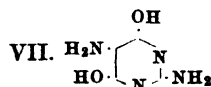
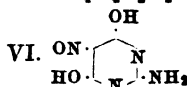
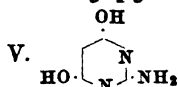


2-Amino-4-oxy-5-äthoxy-pyrimidin

$C_6H_8O_2N_3$, Formel IV, ist desmotrop mit 5-Äthoxy-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, S. 60.

4. Aminoderivate des 4.6-Dioxy-pyrimidins $C_4H_4O_2N_2$.

2-Amino-4.6-dioxy-pyrimidin $C_4H_4O_2N_3$, Formel V, ist desmotrop mit 4.6-Dioxo-2-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 468.

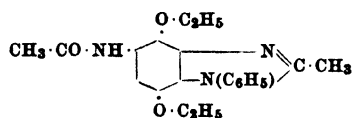


5-Nitroso-2-amino-4.6-dioxy-pyrimidin $C_4H_4O_3N_3$, Formel VI. Vgl. hierzu 4.6-Dioxo-2-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 509.

2.5-Diamino-4.6-dioxy-pyrimidin (Divicin) $C_4H_6O_2N_4$, Formel VII, ist desmotrop mit 5-Amino-barbitursäure-imid-(2), S. 493.

c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

1-Phenyl-5-acetamino-4.7-diäthoxy-2-methylbenzimidazol $C_{20}H_{23}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Diäthoxy-4.6-diamino-diphenylamin mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, KAUFMANN, *B.* 24, 3826). — Nadeln. F: 162°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther sowie in verd. Säuren.

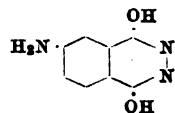


d) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_8H_8O_3N_2$.

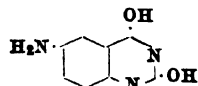
1. Aminoderivat des 1.4-Dioxy-phthalazins $C_8H_8O_3N_2$ (Bd. XXIII, S. 486).

6-Amino-1.4-dioxy-phthalazin $C_8H_8O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin, S. 487.



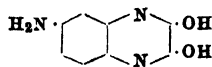
2. Aminoderivat des 2.4-Dioxy-chinazolins $C_8H_8O_3N_2$ (Bd. XXIII, S. 486).

6-Amino-2.4-dioxy-chinasolin $C_8H_8O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Amino-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin, S. 488.

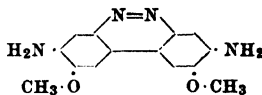


3. *Aminoderivat des 2.3-Dioxy-chinoxalins* $C_8H_6O_2N_2$ (Bd. XXIII, S. 486).

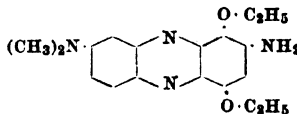
6-Amino-2.3-dioxy-chinoxalin $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Amino-2.3-dioxy-tetrahydrochinoxalin, S. 488

e) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-16} O_2 N_2$.Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_8O_2N_2$.1. *Aminoderivat des 3.6-Dioxy-phenazons* $C_{12}H_8O_2N_2$.

2.7-Diamino-3.6-dimethoxy-phenazon $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6.6'-Dinitro-4.4'-diamino-3.3'-dimethoxy-diphenyl durch elektrolytische Reduktion in siedendem natriumacetat-haltigem Alkohol (ÜLLMANN, DIETERLE, B. 37, 35). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 244°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform in der Siedehitze, löslich in Eisessig mit gelbroter Farbe, etwas löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin und Äther. — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + 2 (?) HCl$. Rote, metallischglänzende Krystalle, die sich in Wasser mit orangegelber Farbe lösen.

2. *Aminoderivate des 1.4-Dioxy-phenazins* $C_{13}H_8O_2N_2$.

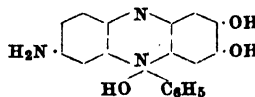
2-Amino-7-dimethylamino-1.4-diäthoxy-phenazin $C_{18}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 4.6-Dinitro-2.5-diäthoxy-4'-dimethylamino-diphenylamin mit Zinnchlorür und Salzsäure und oxydiert die entstandene Leukoverbindung mit Braunstein in der Siedehitze (NIETZKI, KAUFMANN, B. 24, 3827). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). Die Lösungen sind braungelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen über Blau in Rot übergeht. — Färbt Seide violettstichig rot. — Pikrat $C_{18}H_{22}O_2N_4 + C_6H_5O_7N_3$. Grün-schillernde Nadeln (aus Alkohol).



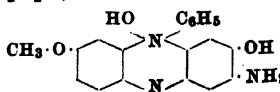
2-Acetamino-7-dimethylamino-1.4-diäthoxy-phenazin $C_{20}H_{24}O_2N_4 = N_2C_{12}H_{14}(O \cdot C_2H_5)_2(N[CH_3]_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit Acetanhydrid (NIETZKI, KAUFMANN, B. 24, 3828). — Hellrote Nadeln. F: 179°. — Liefert mit Säuren Salze von roter Farbe.

3. *Aminoderivat des 2.3-Dioxy-phenazins* $C_{12}H_8O_2N_2$ (Bd. XXIII, S. 499).

6-Amino-2.3-dioxy-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-2.3-dioxy-phenaziniumhydroxyd, 6-Amino-2-oxy-aposafranon $C_{18}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Das Sulfat entsteht neben anderen Produkten aus der Anhydrobase des 10-Phenyl-6-amino-2.3-dianilino-phenaziniumhydroxyds (S. 422) beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 160—170° (O. FISCHER, HEPP, A. 266, 256; B. 28, 2289; 29, 369). — Die Lösung in Eisessig ist rosa, die Lösung in konz. Schwefelsäure grünlichbraun (F., H., A. 266, 257). — Beim Behandeln der alkoh. Lösung des Nitrats mit Nitrit und Aufkochen der entstandenen Diazonium-Lösung entsteht die Anhydrobase des 9-Phenyl-2.3-dioxy-phenaziniumhydroxyds (F., H., B. 29, 369). — Anhydrobase $C_{18}H_{13}O_2N_3$. B. Aus dem Sulfat (s. u.) beim Lösen in Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd (F., H., A. 266, 256). Metallischglänzende, grüne Blättchen oder dunkle Warzen mit grünem Reflex (aus verd. Alkohol). Sintert gegen 230° unter Entwicklung brauner Dämpfe und schmilzt gegen 270—280°. Löst sich in Benzol mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz, in verd. Alkohol mit braungrüner Fluoreszenz. — Sulfat. Rote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit rosaroter Farbe (F., H., A. 266, 257). — Nitrat. Grünglänzende Prismen (aus verd. Alkohol) (F., H., B. 29, 369).

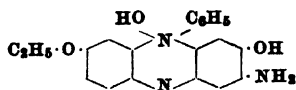
4. *Aminoderivate des 2.7-Dioxy-phenazins* $C_{11}H_8O_2N_2$ (Bd. XXIII, S. 501).

3-Amino-2-oxy-7-methoxy-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-amino-2-oxy-7-methoxy-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-6-methoxy-aposafranon, Aminosafranolmethyläther $C_{19}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{19}H_{15}O_2N_3$. B. Analog dem Aminosafranoläthyläther (S. 449). Braune Blättchen (aus Alkohol) (O. FISCHER, RÖMER, B. 40, 3409).

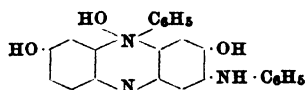


3-Amino-2-oxy-7-äthoxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-amino-2-oxy-7-äthoxy-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-6-äthoxy-aposafranon, Amino-safranoläthyläther $C_{20}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel.

— Anhydrobase $C_{17}H_{17}O_2N_3$. B. Aus Safranol-äthyläther (Bd. XXIII, S. 502) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in alkoholisch-wässriger Natronlauge auf dem Wasserbad (O. FISCHER, RÖMER, B. 40, 3408). Braune Tafeln mit grünem Reflex (aus Alkohol). F: ca. 250°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit braungelber, schwer in Wasser mit gelber Farbe. Viel konz. Salzsäure färbt die Lösung in Alkohol oder Eisessig gelbgrün. Die rötlichbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser erst grün, dann rotgelb.

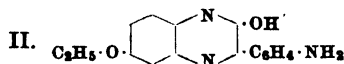
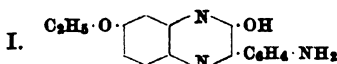


3-Anilino-2,7-dioxy-phenasin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-anilino-2,7-dioxy-phenaziniumhydroxyd, 2-Anilino-6-oxy-aposafranon, Anilino-safranol $C_{24}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{21}H_{17}O_2N_3$. B. Neben Safranol beim Erhitzen der Anhydrobase des 10-Phenyl-6-amino-2,3-dianilino-phenaziniumhydroxyds (S. 422) mit überschüssigem Barytwasser und etwas Alkohol im Rohr auf 180—200° (O. FISCHER, HEPP, A. 266, 199; B. 29, 369). Bläulichschimmernde Prismen (aus Alkohol). Löst sich in Alkohol mit gelbroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Violetttört übergeht. — Chlorid $C_{24}H_{19}O_3N_3 \cdot Cl$. Grünlichschimmernde Krystalle (aus verd. Essigsäure). Löst sich in Alkohol mit roter Farbe und bräunlicher Fluoreszenz, in Eisessig mit bräunlich-roter Farbe.



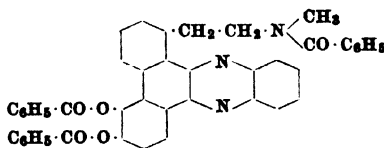
f) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

3-Oxy-6 (oder 7)-äthoxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin $C_{16}H_{15}O_3N_3$, Formel I oder II, ist desmotrop mit 6(oder 7)-Äthoxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3), S. 506.



g) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.

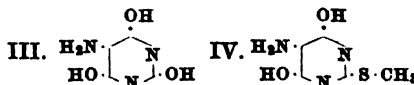
5'',6''-Dibenzoyloxy-6'-[β-(methyl-benzoyl-amino)-äthyl]-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenasin]¹), Asin des „Tribenzoylapomorphinchinons“ $C_{44}H_{31}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Tribenzoylapomorphinchinon (Bd. XIV, S. 293) beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Eisessig (PSCHORR, SPANGENBERG, B. 40, 1997). — Gelbliche Nadeln. F: 221—222° (korr.). Löst sich in 5 Tln. Eisessig und in 50 Tln. 85%iger Essigsäure.



3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

5-Amino-2,4,6-trioxy-pyrimidin (Uramil) $C_4H_5O_3N_3$, Formel III, ist desmotrop mit 5-Aminobarbitursäure, S. 492.

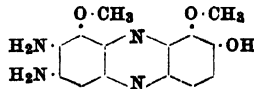


5-Amino-4,6-dioxy-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_7O_2N_2S$, Formel IV, ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-4,6-dioxy-5-imino-hexahydropyrimidin, S. 87.

¹) Zur Stellungsbeseichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

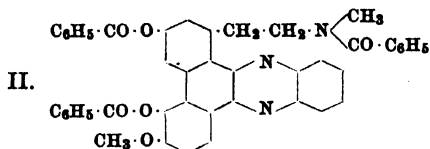
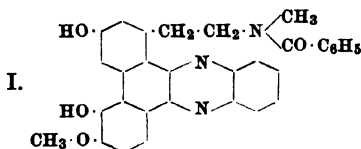
b) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-16} O_3 N_2$.

6.7-Diamino-2-oxy-1.8-dimethoxy-phenazin $C_{14}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Luft in die ammoniakalische Lösung von 3.4-Diamino-brenzcatechin-2-methyl-äther (Bd. XIII, S. 781) (FICHTER, SCHWAB, *B.* 39, 3341). — Fast schwarze, metallglänzende Nadeln (aus Wasser). Löst sich in Alkohol mit braunroter Farbe und grüner Fluoreszenz, in Wasser mit braunroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser über Blau und Violett nach Rot umschlägt. Löst sich in Alkalilauge mit rötlichgelber Farbe.



c) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-28} O_3 N_2$.

4'.6''-Dioxy-5''-methoxy-6'-[β-(methyl-benzoyl-amino)-äthyl]-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin]¹⁾, Azin des „N-Benzoyl-morphothebainchinons“ $C_{31}H_{25}O_4N_3$, Formel I. *B.* Aus N-Benzoyl-morphothebainchinon (Bd. XIV, S. 296) beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Eisessig (PSCHORR, HALLE, *B.* 40, 2006). — Hellbraune Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 274—275° (korr.).



4'.6''-Dibenzoyloxy-5''-methoxy-6'-[β-(methyl-benzoyl-amino)-äthyl]-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin]¹⁾, Azin des „Tribenzoyl-morphothebainchinons“ $C_{45}H_{33}O_6N_3$, Formel II. *B.* Aus Tribenzoylmorphothebainchinon (Bd. XIV, S. 296) beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Eisessig (PSCHORR, HALLE, *B.* 40, 2005). — Gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 201° (korr.).

F. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-2} O N_2$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_8 H_8 O N_2$.

1. *Aminoderivate des Pyrazolons*-(3 bzw. 5) $C_8 H_8 O N_2$ (Bd. XXIV, S. 13).

1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-(3) $C_8 H_8 O N_2 = \begin{matrix} H_2N \cdot C & \text{---} & CO \\ | & & | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot & NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-oxo-4-imino-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 240.

5 (bzw. 3)-Amino-pyrazolon-(3 bzw. 5)-imid $C_8 H_8 N_4 = \begin{matrix} HC & \text{---} & C:NH \\ | & & | \\ H_2N \cdot C & \cdot & NH \cdot NH \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} H_2C & \text{---} & C:NH \\ | & & | \\ H_2N \cdot C & \cdot & N \cdot NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3.5-Diimino-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 241.

1-Phenyl-5-amino-pyrazolon-(3) $C_8 H_8 O N_2 = \begin{matrix} HC & \text{---} & CO \\ | & & | \\ H_2N \cdot C & \cdot & N(C_6H_5) \cdot NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-oxo-5-imino-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 242.

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *Aminoderivate des Imidazolons-(4 bzw. 5)* $C_3H_4ON_2$ (Bd. XXIV, S. 18).

2-Amino-imidazolon-(4 bzw. 5) (Glykocyamidin) $C_3H_5ON_3 = \begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$
 bzw. $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ ist desmotrop mit 4-Oxo-2-imino-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 244.

1-Methyl-2-amino-imidazolon-(4) (Kreatinin) $C_4H_7ON_3 = \begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ ist desmotrop mit 1-Methyl-4-oxo-2-imino-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 245.

1-Methyl-2-amino-imidazolon-(5) $C_4H_7ON_3 = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ | \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ ist desmotrop mit 3-Methyl-4-oxo-2-imino-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 249.

2. *Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen* $C_4H_6ON_2$.1. *Aminoderivate von 4-Oxo-tetrahydropyrimidinen* $C_4H_6ON_2$.

2-Amino-4-oxo-tetrahydropyrimidin („ β -Alakreatinin“) $C_4H_6ON_2 = \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ bzw. $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ ist desmotrop mit 4-Oxo-2-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 262.

1-Methyl-2-amino-4-oxo-tetrahydropyrimidin $C_5H_8ON_2 = \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{C} \cdot \text{NH}_2$ ist desmotrop mit 1-Methyl-4-oxo-2-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 262.

2. *Aminoderivate des 3 (bzw. 5)-Methyl-pyrazolons-(5 bzw. 3)* $C_4H_6ON_2$ (Bd. XXIV, S. 19).

1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$
 bzw. $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-4-imino-3-methyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 270.

1-Phenyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 271.

1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid $C_{10}H_{11}N_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.5-diamino-3-methyl-pyrazol, S. 385.

1-Phenyl-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Amino-antipyrin $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-4-imino-2.3-dimethyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 273.

1-Phenyl-4-dimethylamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{13}H_{18}ON_3 = \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ bzw. desmotrope Form. B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) mit 2 Mol Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 308). — Nadeln (aus Essigester). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Essigester, Äther und Ligroin, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkaliläugen. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf dem Wasserbad 1-Phenyl-4-dimethylamino-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3).

1-[4-Brom-phenyl]-4-dimethylamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{13}H_{14}ON_3\text{Br} = \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \end{array}$ bzw. desmotrope Form. B. Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 272) mit Methyljodid und methyl-

alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 143). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalilaugen und verd. Säuren.

1-Phenyl-4-dimethylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Dimethylamino-antipyrin, Pyramidon $C_{13}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin).

$$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$$

B. Beim Erhitzen von 4-Brom-antipyrin (Bd. XXIV, S. 48) mit wäßr. Dimethylamin-Lösung im Rohr auf ca. 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 145603; C. 1903 II, 1225; *Frdl.* 7, 635). Beim Erhitzen gleicher Teile 1-Phenyl-5-oxo-4-[carbomethoxy-imino]-3-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 271), Methyljodid und Methanol auf 125—135° (Höchster Farbw., D. R. P. 189842; C. 1908 I, 426; *Frdl.* 8, 980). Entsteht in gleicher Weise auch bei der Methylierung von 1-Phenyl-4-[carbomethoxy-amino]-5-[carbomethoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol (S. 426), N-Carbomethoxy-N-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolidin-(4)]-glycinmethylester (S. 457), 1-Phenyl-5-oxo-4-[carbomethyl-imino]-3-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 271) oder der Verbindung

$$H_2C \text{---} O \text{---} C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$$
 (Syst. No. 4673) (Höchster Farbw., D. R. P.

189842). Beim Erhitzen von 4-Amino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) mit 2 Mol Methyljodid und Methanol auf 90° (Höchster Farbw., D. R. P. 90959; *Frdl.* 4, 1194) oder mit 2 Mol Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (KNORR, STOLZ, A. 293, 66). Aus 4-Sulfamino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 276) beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und verd. Alkohol auf 110—115° (SCHEITLIN, D. R. P. 199844; C. 1908 II, 463; *Frdl.* 9, 962). Beim Methylieren von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol (S. 309) und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 153861; C. 1904 II, 680; *Frdl.* 7, 638). Beim Behandeln von 1-Phenyl-4-amino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (S. 426) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 189842; C. 1908 I, 426; *Frdl.* 8, 980). Beim Erhitzen von Pyramidon-jodmethylat mit Wasser oder Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 111724; C. 1900 II, 613; *Frdl.* 6, 1139). Beim Erhitzen von N-Methyl-N-antipyril-glycin (S. 456) oder dessen Nitril mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure auf 140—150° (Höchster Farbw., D. R. P. 184850; C. 1907 II, 435; *Frdl.* 8, 978). Beim Erhitzen von Antipyriliminodiessigsäure (S. 457) mit verd. Salzsäure unter Druck auf 120—140° (Höchster Farbw., D. R. P. 144393; C. 1903 II, 777; *Frdl.* 7, 634).

Darst. Man versetzt 40 kg 4-Amino-antipyrin im Autoklaven mit 11,5 kg Methylbromid und 12 kg Methanol, kühlt das Reaktionsgemisch, das sich auf 80° erwärmt hat, ab, fügt weitere 10 kg Methylbromid und 12 kg Methanol hinzu, erwärmt allmählich auf 80° und hält das Reaktionsgemisch, dessen Temperatur von selbst auf 120° steigt, 5 Stdn. bei dieser Temperatur; das entstandene Pyramidon-hydrobromid zerlegt man bei 50° mit verd. Natronlauge in Gegenwart von Benzol; aus dem als Nebenprodukt in geringer Menge erhaltenen Pyramidon-brommethylat läßt sich durch Behandeln mit Ammoniak (D: 0,888) im Autoklaven ebenfalls Pyramidon gewinnen; Ausbeute 92—96% der Theorie (J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 170).

Blättchen (aus Ligroin). F: 108° (Höchster Farbw., D. R. P. 90959; *Frdl.* 4, 1194; KNORR, STOLZ, A. 293, 66). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (KN., St.), schwer in Äther und Ligroin (H. F., D. R. P. 90959). Leicht löslich in verd. Säuren (H. F., D. R. P. 90959). — Reduziert Goldchlorid in der Kälte (HOFFMANN, C. 1900 I, 519). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 27, 869, 872.

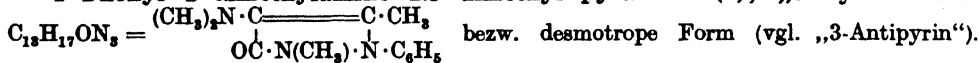
Pyramidon ist fast geschmacklos (FILEHNE, *Berl. Klin. Wchschr.* 33 [1896], 1061; C. 1897 II, 528). Wirkt antipyretisch und schmerzstillend (Fr.). Zur physiologischen Wirkung von Pyramidon vgl. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1139. Nach dem Genuß von Pyramidon finden sich im Harn des Menschen Rubazonsäure (S. 459), Antipyrilharnstoff (Bd. XXIV, S. 274) und andere Produkte; im Hundeharn bildet sich Rubazonsäure erst beim Stehenlassen des angesäuerten Harns an der Luft (JAFFE, B. 34, 2737; 35, 2891). Zum Verhalten im tierischen Organismus vgl. a. ROBERT, C. 1907 I, 1804.

Pyramidon gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine intensive blauviolette Färbung, die bald verblaßt (FILEHNE, *Berl. Klin. Wchschr.* 33 [1896], 1061; C. 1897 II, 528); die violette Lösung ruft in konz. Schwefelsäure eine blaßgelbe Färbung hervor (MONFERRINO, C. 1909 I, 2029). Gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure oder mit rauchender Salpetersäure eine vergängliche violette Färbung (Fr.); die Reaktion mit salpetriger Säure ist in Eisessig-Lösung empfindlicher als in schwefelsaurer Lösung (M.). Eine blaue bis violette Färbung rufen auch andere Oxydationsmittel, wie alkoh. Brom-Lösung, alkoh. Jod-Lösung oder Wasserstoffperoxyd hervor (JOLLES, *Fr.* 37, 442; vgl. HOFFMANN, C. 1900 I, 519; RODILLON, C. 1903 I, 642; ROBERT, C. 1903 II, 262); schwächere Oxydationsmittel, wie Arsensäure oder alkal.

Kupfer-Lösung geben keine Blaufärbung (Jo.). Versetzt man 2 cm³ einer wäBr. Pyramidon-Lösung (1:100) mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so tritt eine violette Färbung auf, die beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure in Gelb umschlägt; läßt man erkalten, setzt noch etwas rauchende Salpetersäure hinzu und unterschichtet wieder mit konz. Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungszone ein rotbrauner Ring (SPERLING, *C.* 1906 I, 1118). Über Fällungen mit Metallsalzen s. WEEHUIZEN, *C.* 1906 II, 1628. Nachweis im Harn: JOLLES, *Fr.* 37, 442. Bestimmung von Pyramidon durch Fällen mit $\frac{1}{10}$ n-Pikrinsäure und Zurücktitrieren der überschüssigen Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator: ASTRE, PÉGURIER, *C.* 1905 II, 927; vgl. a. PÉGURIER, *C.* 1905 II, 1554. — Prüfung von Pyramidon auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 198. Nachweis und Bestimmung von Antipyrin in Pyramidon-Präparaten: BOURCET, *Bl.* [3] 33, 572; PATEIN, *Bl.* [3] 33, 845; *C.* 1905 II, 415; PÉGURIER, *C.* 1905 II, 1554; PRIMOT, *C.* 1909 II, 479.

$C_{13}H_{17}ON_3 + HCl$. Prismen. F: 143–144° (ASTRE, AUBOUY, *Bl.* [3] 35, 857). Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion; zerfließt an der Luft. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HBr$. Zerfließliche Blättchen. F: 170–171° (A., AU.). Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HI$. Farblose Prismen (aus verd. Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf bei 200° unter Zersetzung (COUSIN, *Bl.* [4] 5, 122), bei 205° ohne Zersetzung (NARDELLI, PAOLINI, D. R. P. 180120; *C.* 1907 I, 519; *Frdd.* 8, 982). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (N., P.; C.). Die wäBr. Lösung färbt sich an der Luft rasch gelb und scheidet braune Krystalle ab (C.). — $C_{13}H_{17}ON_3 + HI + I_2$. Braune Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (COUSIN, *Bl.* [4] 5, 123). Löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Jod und das vorangehende Salz. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HgCl_2$. F: 157–158° (ASTRE, BÉCAMEL, *Bl.* [3] 33, 1085). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Wasser; die wäBr. Lösung reagiert sauer. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HCl + HgCl_2$. F: 197–198° (A., B.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Wasser und Aceton. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 170–172° (RAIKOW, KÜLUMOW, *C.* 1905 II, 1595). Leicht löslich in Aceton und heißer Essigsäure, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Verbindung mit Butyrylchloralhydrat $C_{13}H_{17}ON_3 + C_4H_7O_2Cl_3$. B. Aus Pyramidon und Butyrylchloralhydrat beim Verschmelzen auf dem Wasserbad oder beim Erwärmen in Wasser oder Benzol (Höchster Farb., D. R. P. 150799; *C.* 1904 I, 1379; *Frdd.* 7, 636). Krystalle (aus Benzol). F: 85–86° (H. F.). Schwer löslich in Benzol, Ligroin und kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Äther (H. F.). Wird als Antineuralgicum und Sedativum unter dem Namen Trigemini angewandt (H. F.). — Saures Salz der d-Camphersäure $C_{13}H_{17}ON_3 + C_{10}H_{16}O_4$. Warzen. F: 94° (EBERT, REUTER, *Ch. Z.* 25, 44; Höchster Farb., D. R. P. 135729; *C.* 1902 II, 1229; *Frdd.* 6, 1140). Pharmakologisches Verhalten: H. F. — Neutrales Salz der d-Camphersäure $2C_{13}H_{17}ON_3 + C_{10}H_{16}O_4$. Pulver. F: 81–82° (E., R.; H. F.). Pharmakologisches Verhalten: H. F. — Salz der Salicylsäure. F: 69–70° (E., R.). — Salz der Acetylsalicylsäure. F: 66–70° (E., R.). — Verbindung mit 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester $C_{13}H_{17}ON_3 + C_8H_9O_3N$. Gelbliche Tafeln (aus Toluol). F: 72° (EINHORN, D. R. P. 126340; *C.* 1902 I, 78; *Frdd.* 6, 1156), 76° (ER., RUPPERT, *A.* 325, 320). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester (ER., R.). — Verbindung mit 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{13}H_{17}ON_3 + C_8H_9O_3N$. Prismen (aus Toluol). F: 65–66° (ER.; ER., R.).

1-Phenyl-4-dimethylamino-2,5-dimethyl-pyrazolon-(3), „3-Pyramidon“



B. Beim Erwärmen von 1 Tl. 1-Phenyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) mit 2 Tln. Dimethylsulfat (MICHAELIS, KOTELMANN, *A.* 350, 310). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-dimethylamino-5-methyl-pyrazolon-(3) (S. 451) mit Methyljodid auf dem Wasserbad (M., KOT., *A.* 350, 308, 309). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 74° (M., KOT.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol (M., KOT.). — Reduziert Goldchlorid, Silbernitrat und Platinchlorid unter Violett- bzw. Blaufärbung (M., KOT.). — Physiologische Wirkung und Ausscheidung im tierischen Organismus: KOBERT, *C.* 1907 I, 1804. — Die wäBr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (M., KOT.).

1-Phenyl-4-dimethylamino-5-methyl-pyrazolon-(3)-N⁴-hydroxymethylat, Trimethyl-[1-phenyl-3-oxo-5-methyl-pyrazolonyl-(4)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$



Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) mit überschüssigem Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (MICHAELIS, KOTELMANN, *A.* 350, 309). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 216°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilösungen.

1-Phenyl-4-dimethylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)-hydroxymethylat, Trimethyl-[1-phenyl-5-oxo-2,3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-ammoniumhydroxyd, Trimethylantipyrylammoniumhydroxyd, Pyramidon-hydroxymethylat $C_{14}H_{21}O_2N_3 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$.

$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 4-Amino-antipyryn (Bd. XXIV, S. 273) mit überschüssigem Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (KNORR, STOLZ, A. 293, 67; vgl. EBERT, REUTER, Ch. Z. 25, 43) oder aus 4-Dimethylamino-antipyryn (S. 452) und Methyljodid (KN., ST.). — Die halogenwasserstoffsauren Salze sind leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Äther und Benzol (E., R.); aus den Salzen wird durch Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt; die wäßr. Lösung der Base riecht stark nach Ammoniak und zieht Kohlendioxyd aus der Luft an (E., R.). — Beim Einengen der wäßr. Lösung der freien Base auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen der freien Base oder eines Salzes mit überschüssiger wäßriger Alkalilauge tritt Spaltung in β -Acetyl- β -methyl-phenylhydrazin und Betain ein (E., R.; vgl. Höchstes Farbw., D. R. P. 111724; C. 1900 II, 613; Frdl. 6, 1139). Beim Erhitzen der Salze in wäßriger oder alkoholischer Lösung entsteht Pyramidon (H. F.). — Physiologische Wirkung: KOBERT, C. 1907 I, 1805. — Jodid $C_{14}H_{20}ON_3 \cdot I$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 220° (KN., ST.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Pikrat. Blättchen. F: 145° (E., R.).

1-Phenyl-4-dimethylamino-2,5-dimethyl-pyrazolon-(3)-hydroxymethylat, Trimethyl-[1-phenyl-3-oxo-2,5-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{21}O_2N_3 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. — Jodid $C_{14}H_{20}ON_3 \cdot I$. B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-dimethylamino-2,5-dimethyl-pyrazolon-(3) mit 2 Tln. Methyljodid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 311). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 126°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-Äthyl-1-phenyl-4-dimethylamino-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Äthyl-1-phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 277), Methyljodid und Methanol auf dem Wasserbad (Höchstes Farbw., D. R. P. 91504; Frdl. 4, 1195). — Blaßgelbe Prismen (aus Ligroin + etwas Essigester). F: 107°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1-Phenyl-4-methyläthylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Methyläthylamino-antipyryn $C_{14}H_{19}ON_3 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 4-Brom-antipyryn (Bd. XXIV, S. 48) mit Methyläthylamin und Alkohol auf 120—150° (Höchstes Farbw., D. R. P. 145603; C. 1903 II, 1225; Frdl. 7, 636). — Blättchen (aus Wasser). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser und Ligroin.

1-Phenyl-4-diäthylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Diäthylamino-antipyryn $C_{15}H_{21}ON_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-antipyryn (Bd. XXIV, S. 273) mit Äthylbromid und alkoh. Natronlauge auf ca. 120° (Höchstes Farbw., D. R. P. 91504; Frdl. 4, 1195). Beim Erhitzen von α, α' -Antipyrylimino-dipropionsäure (S. 457) für sich auf 160—180° oder mit verd. Mineralsäure unter Druck auf 130—140° (H. F., D. R. P. 144393; C. 1903 II, 777; Frdl. 7, 634). — Blättchen (aus Ligroin). F: 95°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (H. F., D. R. P. 91504).

1-p-Tolyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{11}H_{13}ON_3 = H_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. ist desmotrop mit 1-p-Tolyl-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 277.

1-p-Tolyl-4-dimethylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. B. Aus 1-p-Tolyl-4-amino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 278) durch Methylierung (Höchstes Farbw., D. R. P. 92536; Frdl. 4, 1196). — Prismen (aus Wasser). F: 104—105°. In Wasser am leichtesten löslich bei ca. 55°.

1-p-Tolyl-4-diäthylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{23}ON_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-4-amino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 278) mit Äthylbromid und alkoh. Natronlauge auf 125° (Höchstes

Farbw., D. R. P. 92 536; *Frdd.* 4, 1196). — Nadeln (aus Wasser). F: 85°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem.

1-Phenyl-4-piperidino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), N-Antipyrinyl-piperidin
 $C_{16}H_{21}ON_3 = C_6H_5N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $OC \cdot N(C_4H_9) \cdot N \cdot CH_3$ B. Beim Erhitzen von 4-Brom-antipyrin (Bd. XXIV, S. 48) mit der doppelten Menge Piperidin auf 150—170° (Höchster Farbw., D. R. P. 145603; *C.* 1903 II, 1225; *Frdd.* 7, 635). Beim Erhitzen von 4-Amino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) mit 1.5-Dibrom-pentan auf 100° (Luff, B. 38, 4046). — Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 144° (L.), 145° (H. F.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser; löslich in verd. Säuren (L.; H. F.). Beständig gegen Alkalien (L.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° das Jodmethylat (gelbe Masse; F: 206°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser) (L.). — Hydrochlorid. Zerfließlich; sehr leicht löslich (L.). — $C_{16}H_{21}ON_3 + HI$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 214° unter Gasentwicklung (L.). Schwer löslich in Alkohol. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Tafeln. F: 204° (Zers.) (L.). Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{16}H_{21}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln. F: 208—210° (Zers.) (L.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 198° (Zers.) (L.).

1-Phenyl-4-benzalamino-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot HC \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 270) und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (KNORR, A. 238, 191). — Gelbrote Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 186°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe; beim Kochen dieser Lösung wird Benzaldehyd abgespalten.

1-Phenyl-4-benzalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{17}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 1-Phenyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) und Benzaldehyd in essigsaurer oder alkalischer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 297). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 248°.

1-[4-Brom-phenyl]-4-benzalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{17}H_{14}ON_3Br = C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 272) und Benzaldehyd in alkalischer oder essigsaurer Lösung (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 137; vgl. M., KOTELMANN, A. 350, 297). — Krystalle (aus Essigester). F: 249° (M., St.). — Färbt sich an der Luft schnell braun (M., St.).

1-[4-Brom-phenyl]-4-[3-nitro-benzalamino]-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{17}H_{13}O_3N_4Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. Gelbe Krystalle. F: 274° (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 138).

1-Phenyl-4-benzalamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Benzalamino-antipyrin
 $C_{18}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $OC \cdot N(C_2H_5) \cdot N \cdot CH_3$ B. Aus 4-Amino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) und Benzaldehyd in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (KNORR, STOLZ, A. 293, 61). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4-[3-nitro-benzalamino]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-[3-Nitro-benzalamino]-antipyrin $C_{18}H_{15}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $OC \cdot N(C_2H_5) \cdot N \cdot CH_3$ B. Aus 4-Amino-antipyrin und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (KNORR, STOLZ, A. 293, 62). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

1-p-Tolyl-4-benzalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{15}H_{17}ON_3 =$
 $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-p-Tolyl-4-amino-
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
 5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 277) und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 315). — Krystalle. F: 233°.

1-Phenyl-4-cinnamalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{19}H_{17}ON_3 =$
 $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5$
 5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) und Zimtaldehyd in alkalischer oder essigsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 298). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 232°.

1-Phenyl-4-cinnamalamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Cinnamalamino-anti-pyrim $C_{20}H_{19}ON_3 =$
 $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot CH_3$
 4-Amino-antipyrin mit Zimtaldehyd in alkoh. Essigsäure (KNORR, STOLZ, A. 293, 62). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

1-p-Tolyl-4-cinnamalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{20}H_{19}ON_3 =$
 $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-p-Tolyl-
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
 4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 277) und Zimtaldehyd in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 315). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 217°. Schwer löslich.

1-Phenyl-4-salicylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Salicylamino-anti-pyrim $C_{18}H_{17}O_2N_3 =$
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin und
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot CH_3$
 Salicylaldehyd in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (KNORR, STOLZ, A. 293, 62). — Dunkelgelbe Krystalle. F: 194°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Natronlauge.

1-Phenyl-4-anisalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{18}H_{17}O_2N_3 =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5$
 5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) und Anisaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 298). — Blaßbläuliche Blättchen (aus Xylol). F: 245°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-[4-Brom-phenyl]-4-anisalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{18}H_{15}O_2N_3Br =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. Gelbliche Tafeln (aus Essig-
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_4Br$
 ester + Benzol). F: 303° (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 138).

1-p-Tolyl-4-anisalamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{18}H_{19}O_2N_3 =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-p-Tolyl-4-amino-
 $OC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
 5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 277) und Anisaldehyd in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 315). — Krystalle (aus Xylol). F: 235°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich an der Luft rötlich.

1-Phenyl-4-dibenzoylamino-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Dibenzoylamino-antipyrin $C_{28}H_{21}O_2N_3 =$
 $(C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot CH_3$
 (Bd. XXIV, S. 273) beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KNORR, STOLZ, A. 293, 64). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188°.

1-Phenyl-4-[methyl-carboxymethyl-amino]-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), N-Methyl-N-antipyrinyl-glycin $C_{14}H_{17}O_3N_3 =$
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.*
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot CH_3$
 Beim Erhitzen von N-Antipyrinyl-glycin (Bd. XXIV, S. 276) mit Methyljodid und Methanol

(Höchstes Farbw., D.R.P. 184850; C. 1907 II, 435; *Frdl.* 8, 978). — Sehr leicht löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 140—150° entsteht Pyramidon. — Natriumsalz. Hygroskopisch. Löslich in Chloroform.

Amid $C_{14}H_{11}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3}{\underset{\text{B. Analog der vorhergehenden Verbindung}}{}} \cdot B.$ Entsteht auch beim Erwärmen von 4-[Methyl-cyanmethyl-amino]-antipyrin (s. u.) mit verd. Salzsäure (H. F.). — Blättchen (aus Benzol). F: 158—159°. Leicht löslich in Chloroform und kaltem Wasser, schwer in kaltem Benzol, Äther und Ligroin.

Nitril, 1-Phenyl-4-[methyl-cyanmethyl-amino]-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-[Methyl-cyanmethyl-amino]-antipyrin $C_{14}H_{11}ON_4 = NC \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3}{\underset{\text{Beim Erhitzen von 4-[Cyanmethyl-amino]-antipyrin}}{}} \cdot B.$ (Bd. XXIV, S. 276) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 80° (Höchstes Farbw., D.R.P. 184850; C. 1907 II, 435; *Frdl.* 8, 977). — Krystalle (aus Äther). F: 75°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Benzol, Chloroform und heißem Wasser. Die wäBr. Lösung gibt bei Einw. von Oxydationsmitteln eine blaue Färbung. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 140—150° entsteht Pyramidon.

N-Carbomethoxy-N-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-glycin-methyl-ester $C_{18}H_{17}O_5N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N}{\underset{\text{bezw. desmotrope}}{}} \cdot B.$ Formen. B. Bei der Einw. von Chloressigsäure-methylester und Natriummethylat auf 1-Phenyl-5-oxo-4-[carbomethoxy-imino]-3-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 271) oder auf 1-Phenyl-4-[carbomethoxy-amino]-5-[carbomethoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol (S. 426) (Höchstes Farbw., D.R.P. 189842; C. 1908 I, 426; *Frdl.* 8, 979). — Nadeln (aus Essigester). F: 135—136°. Löslich in Säuren und in verd. Natronlauge. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-[carboxymethyl-imino]-3-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 271).

N-Carbäthoxy-N-antipyrinyl-glycin-amid $C_{16}H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3}{\underset{\text{B. Aus N-Antipyrinyl-glycin-amid (Bd. XXIV, S. 276) und Chlorameisensäure-äthylester in Gegenwart von Natriumacetat-Lösung (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, Bl. [3] 35, 126). — Nadeln. F: 181°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.}}{}} \cdot B.$

Antipyriliminodiessigsäure $C_{16}H_{11}O_5N_4 = (HO_2C \cdot CH_2)_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3}{\underset{\text{B.}}{}} \cdot B.$ Aus 4-Amino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) und Chloressigsäure oder Bromessigsäure in Gegenwart von Natriumcarbonat-Lösung bei Siedetemperatur oder in Gegenwart von kristallisiertem Natriumacetat bei 120—130° (Höchstes Farbw., D.R.P. 144393; C. 1903 II, 777; *Frdl.* 7, 633). — Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). — Beim Erhitzen für sich auf 160—180° oder mit verd. Salzsäure unter Druck auf 120—140° entsteht Pyramidon.

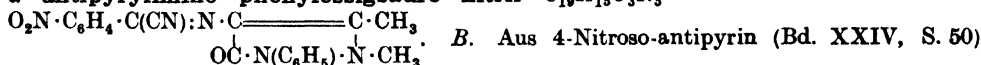
α, α' -Antipyrilimino-dipropionsäure $C_{17}H_{11}O_5N_4 = [HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2N \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3}{\underset{\text{B. Analog der vorhergehenden Verbindung (Höchstes Farbw., D.R.P. 144393; C. 1903 II, 777; Frdl. 7, 633). — Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). — Beim Erhitzen für sich auf 160—180° oder mit verd. Mineralsäure unter Druck auf 130—140° entsteht 4-Diäthylamino-antipyrin (S. 454).}}{}} \cdot B.$

β -[1-(4-Brom-phenyl)-3-oxo-5-methyl-pyrazolinyl-(4)-imino]-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{15}O_5N_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot NH \cdot N \cdot C_2H_4Br}{\underset{\text{bezw. desmotrope Form.}}{}} \cdot B.$ Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 272) und Acetessigester beim Erhitzen (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Säuren und Alkalilauge leicht wieder in die Komponenten zerlegt.

β -Antipyrilimino-buttersäure-äthylester $C_{17}H_{11}O_5N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3}{\underset{\text{B. Beim Erwärmen von 4-Amino-antipyrin}}{}} \cdot B.$

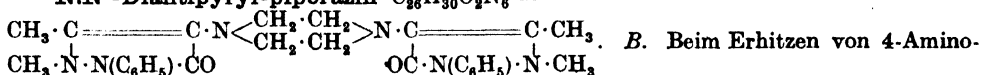
(Bd. XXIV, S. 273) mit Acetessigester für sich oder in alkoh. Lösung (KNORR, STOLZ, A. 203, 62). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—160°. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

1-Phenyl-4-[4-nitro- α -cyan-benzalamino]-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Nitro- α -antipyrylimino-phenylessigsäure-nitril $C_{19}H_{15}O_3N_5 =$



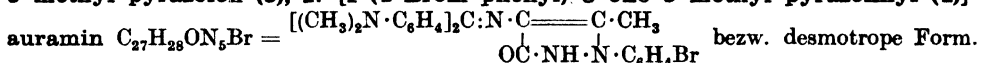
$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ und 4-Nitro-benzylcyanid in Alkohol in Gegenwart von Alkali (SACHS, ALSLEBEN, B. 40, 678). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 270°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Äther und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

N,N'-Diantipyryl-piperazin $C_{26}H_{30}O_2N_6 =$

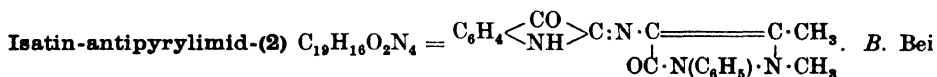


$CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) mit überschüssigem Äthylenbromid auf 120—130° (LUFT, B. 38, 4044, 4046). Aus N,N'-Diantipyryl-äthylendiamin (Bd. XXIV, S. 276) und Äthylenbromid (L.). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 262°. Unlöslich oder schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beständig gegen Alkalien. — $C_{26}H_{30}O_2N_6 + 2HCl$. Nadeln. F: 248°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Hydrobromid. F: 237°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 231°. — $C_{26}H_{30}O_2N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 145°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

1-[4-Brom-phenyl]-4-{[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-amino}-5-methyl-pyrazolon-(3), N-[1-(4-Brom-phenyl)-3-oxo-5-methyl-pyrazoliny]-4]-

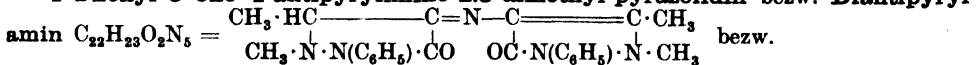


$OC \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_4Br$ B. Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 272) und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in alkal. Lösung (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 138). — Blättchen (aus Alkohol). F: 330°.



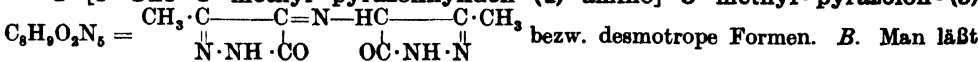
der Kondensation von 4-Nitroso-antipyrin (Bd. XXIV, S. 50) mit Indoxylsäure in siedender alkoholischer Lösung (BECHHOLD, B. 36, 4132). — Braune Flitter (aus Alkohol). Schmilzt bei 269° (korr.; unter Zers.). Sublimiert unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol; die Lösungen sind braunrot. Löslich in konz. Essigsäure, unlöslich in Alkalilaugen. — Beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure tritt Spaltung in Isatin und 4-Amino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) ein. — Pikrat $C_{19}H_{16}O_3N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Braune Krystalle (aus Alkohol-Benzol). Schmilzt bei 174—176° (korr.; unter Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

1-Phenyl-5-oxo-4-antipyrylimino-2,3-dimethyl-pyrazolidin bzw. Diantipyryl-



$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ B. Beim Versetzen von Antipyrinrot (S. 459) mit Natronlauge (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 216). — Krystalle (aus Ligroin). F: 104°. Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Ligroin.

4-[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)-amino]-3-methyl-pyrazolon-(5)



die Lösung des bei der Reduktion von 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 324) mit Zinkstaub und verd. Salzsäure entstandenen (nicht isolierten) Amins an der Luft stehen

(BETTI, *G.* 34 I, 186). Bei der Einw. von 2 Mol Hydrazinhydrat auf α,β -Dioxo-buttersäure-äthylester in wäBr. Lösung (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 33, 482). — Rubinrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° (BOU., W.); zersetzt sich oberhalb 250° (BE.). Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol, löslich in Essigsäure (BE.). Löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit violetter Farbe (BE.; BOU., W.). — Ammoniumsalz. Schwarzviolette Nadeln. Leicht zersetzlich (BE.).

1-Phenyl-4-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)-amino]-3-methyl-pyrazolon-(5), Rubazonsäure $C_{20}H_{17}O_2N_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α -Oxo- β -phenylhydrazono-buttersäureester mit Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 139, 135; *Bl.* [3] 33, 485). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Gegenwart von aromatischen Aldehyden, ihren Verbindungen mit Ammoniak (z. B. Hydrobenzamid), Formaldehyd oder Hexamethylentetramin bei Luftzutritt, langsam bei Zimmertemperatur, rascher in der Siedehitze, sowie in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd (BETTI, *G.* 36 II, 427; 37 II, 91). Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 270) bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln in saurer Lösung sowie bei der Kondensation mit 1-Phenyl-4,5-dioxo-3-methyl-pyrazolin (KNORR, *A.* 236, 189, 192; KN., PSCHORR, *D.R.P.* 75378; *Frdl.* 3, 941). Aus 1-Phenyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 327) beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (KN., *A.* 238, 186, 192).

Beim Kochen von Pyrazolblau

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array} \quad (\text{Syst. No. 4139})$$

mit wäBr. Ammoniak (KN., *A.* 236, 173, 192). Rubazonsäure findet sich nach Einnahme von Pyramidon im Harn (JAFFE, *B.* 34, 2737, 2740). — Rote Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 181° (KN.; BOU., W.), 182° (BE.), 184° (unkorr.) (J.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, Benzol und Chloroform (KN.). Fast unlöslich in verd. Säuren (KN.). Löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit tiefvioletter Farbe (KN.). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinkstaub und Eisessig eine Leukoverbindung, die an der Luft wieder in Rubazonsäure übergeht (J.). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht α -Oxo- β -phenylhydrazono-buttersäure (als α,β -Bis-phenylhydrazono-buttersäure isoliert) (KN.). Überführung von Rubazonsäure in Antipyrinrot durch Methylierung: MICHAELIS, WREDE, *A.* 352, 216. Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 328) (KN.).

1-[4-Brom-phenyl]-4-[1-(4-brom-phenyl)-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)-amino]-3-methyl-pyrazolon-(5), Dibromrubazonsäure $C_{20}H_{15}O_2N_5Br_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot \text{CO} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot \text{N} \end{array}$$

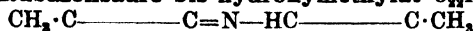
bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-5-oxo-4-[4-brom-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 333) mit Zink und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure (EIBNER, LAUE, *B.* 39, 2023). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

1-Phenyl-4-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)-amino]-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), N-Methyl-rubazonsäure $C_{21}H_{19}O_2N_5 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

B. Beim Erwärmen äquivalenter Mengen von 4-Nitroso-antipyrin und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PRÖSCHER, *B.* 35, 1436). — Rote Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, unlöslich in Wasser, Benzol und Äther. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in verd. Ammoniak und in Alkalilauge mit roter Farbe. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen 4-Amino-antipyrin und 1-Phenyl-4,5-dioxo-3-methyl-pyrazolin.

Rubazonsäure-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{25}O_4N_5 =$



$\begin{array}{c} \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_2) \cdot \text{OH} \end{array}$ — Dichlorid, Antipyrinrot $C_{22}H_{23}O_4N_5Cl_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Amino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (MICHAELIS, WREDE, *A.* 352, 215). Aus Rubazonsäure durch Erhitzen mit Dimethylsulfat, Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Wasser und nachfolgendes Behandeln mit Eisenchlorid und Salzsäure (M., W., *A.* 352, 216). Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 215°. Löslich in Wasser und in Alkohol mit tiefvioletter Farbe. Die wäBr. Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge unter Bildung von Diantipyrinamin (S. 458) sofort entfärbt.

1-Phenyl-4-thionylamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{10}H_9O_2N_2S$ =
 $OS:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. $B.$ Aus 1-Phenyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad oder beim Schütteln mit Thionylanilin in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 303). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 125°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Wird durch Alkalilauge zersetzt.

1-[4-Brom-phenyl]-4-thionylamino-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{10}H_8O_2N_2BrS$ =
 $OS:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. $B.$ Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-oxo-4-imino-5-methyl-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 272) mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, STIEGLER, A. 356, 139). — Gelbe Nadeln. F: 168°. Leicht veränderlich an feuchter Luft. — Wird durch Alkali zersetzt.

3. Aminoderivate des 4(bzw. 5)-Methyl-imidazolons-(5 bzw. 4) $C_4H_7ON_3$.

2-Amino-4(bzw. 5)-methyl-imidazolon-(5 bzw. 4) („Alakreatinin“) $C_4H_7ON_3$ =
 $CH_3 \cdot HC - N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OC \cdot NH \\ C \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ bzw. $CH_3 \cdot HC \cdot NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OC - N \\ C \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 5-Oxo-2-imino-4-methyl-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 280.

2-Amino-1.5-dimethyl-imidazolon-(4) (Homokreatinin) $C_6H_9ON_3$ =
 $CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3) \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OC \\ C \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 5-Oxo-2-imino-3.4-dimethyl-imidazolidin, Bd. XXIV, S. 280.

5(bzw. 4)-Aminomethyl-imidazolon-(4 bzw. 5) $C_4H_7ON_3$ =
 $H_2N \cdot CH_2 \cdot HC - N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OC \cdot NH \\ CH \end{smallmatrix}$ bzw. $H_2N \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OC - N \\ CH \end{smallmatrix}$. $B.$ Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Desoxyxanthin (Syst. No. 4112) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (TAFEL, R. MAYER, B. 41, 2551). — $C_4H_7ON_3 + HCl$.

1-Methyl-5-aminomethyl-imidazolon-(4) $C_5H_9ON_3$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_3) \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OC \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix}$.
 $B.$ Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Desoxyheteroxanthin (Syst. No. 4112) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (TAFEL, R. MAYER, B. 41, 2549). — Flockige Masse (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung zeigt gegen Lackmus und Curcuma alkal. Reaktion. — $C_5H_9ON_3 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in organischen Lösungsmitteln. Spaltet beim Umkrystallisieren aus Wasser HCl ab. Die wäßr. Lösung entfärbt Bromwasser. Gibt mit Chloroform und alkoh. Kalilauge die Isonitril-Reaktion. — $2C_5H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_5H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

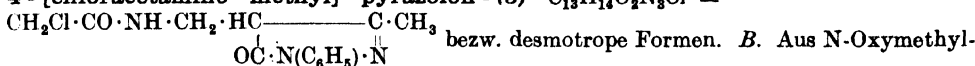
1-Methyl-5-methylaminomethyl-imidazolon-(4) $C_6H_{11}ON_3$ =
 $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_3) \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OC \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix}$. $B.$ Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Desoxyparaxanthin (Syst. No. 4112) mit konz. Salzsäure auf 80° (TAFEL, R. MAYER, B. 41, 2551). — $C_6H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther).

3. Aminoderivate des 3.4(bzw. 4.5)-Dimethyl-pyrazolons-(5 bzw. 3) $C_6H_9ON_3$ (Bd. XXIV, S. 63).

1-Phenyl-5¹-diäthylamino-2.4.5-trimethyl-pyrazolon-(3), 1-Phenyl-2.4-dimethyl-5-diäthylaminomethyl-pyrazolon-(3) $C_{16}H_{23}ON_3$ = $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ bzw. $OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5$. $B.$

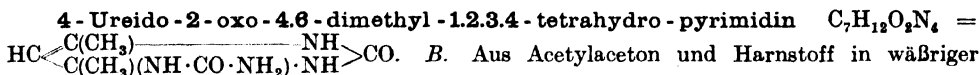
Aus 1-Phenyl-2.4-dimethyl-5-brommethyl-pyrazolon-(3) und Diäthylamin (Höchstes Farbw., D.R.P. 208593; C. 1909 I, 1282; Frdl. 9, 958). — Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 123°. In Wasser schwer löslich mit alkal. Reaktion.

1-Phenyl-4'-chloracetamino-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-methyl-4-[chloracetamino-methyl]-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{14}O_2N_3Cl =$

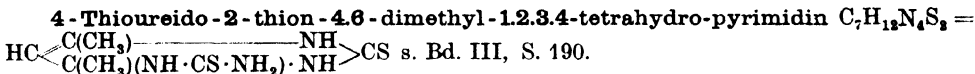


chloracetamid und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (EINHORN, MAUERMAYER, A. 343, 304). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 187°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalilauge.

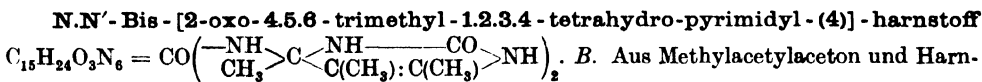
4. Aminoderivat des 2-Oxo-4.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidins $C_6H_{10}ON_2$.



oder alkoholischer Lösung (DE HAAN, R. 27, 170, 173, 174), beim Stehenlassen in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure oder Schwefelsäure (EVANS, J. pr. [2] 48, 352; 48, 500, 501) oder ohne Lösungsmittel beim Erhitzen auf dem Wasserbad (A. COMBES, C. COMBES, Bl. [3] 7, 790). Aus 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2) (Bd. XXIV, S. 93) und Harnstoff in alkoh. Lösung (DE H., R. 27, 175). — Existiert in einer farblosen und einer gelben Form; die farblose Form geht in Lösung in die gelbe Form über; beide Formen bilden Krystalle mit 1 H₂O (aus Alkohol) (DE H.). F: 197—198° (unter Zers.) (DE H.), 200° (unter Zers.) (A. C., C. C.). Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol (A. C., C. C.). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids in wäßr. Lösung mit Silberoxyd entstehen Harnstoff und 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2) (E., J. pr. [2] 48, 500; vgl. DE H.). Bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf wasserfreies 4-Ureido-2-oxo-4.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin entsteht unter Kohlendioxyd- und Stickoxydul-Entwicklung das Nitrat des 4.6-Dimethyl-pyrimidons-(2) (DE H.). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Kalilauge Ammoniak ab (E., J. pr. [2] 48, 500). — $C_7H_{12}O_2N_4 + HCl$. Nadeln. Schmilzt unvollkommen bei 180° (E., J. pr. [2] 48, 500). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

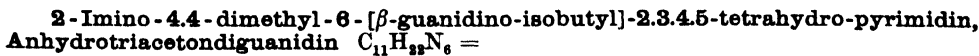


5. Aminoderivat des 2-Oxo-4.5.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidins $C_7H_{12}ON_2$.



stoff in wäßriger Lösung (DE HAAN, R. 27, 179, 181). Aus 4.5.6-Trimethyl-pyrimidon-(2) (Bd. XXIV, S. 97) und Harnstoff in alkoh. Lösung (DE H., R. 27, 184). — Farblose Nadeln mit 2 H₂O (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 209—210° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 230°, bei der Einw. von Salpetersäure oder beim Erhitzen mit konz. Kalilauge 4.5.6-Trimethyl-pyrimidon-(2).

6. Aminoderivat des 2-Oxo-4.4-dimethyl-6-isobutyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyrimidins $C_{10}H_{18}ON_2$.



$H_2C \begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{C[CH}_2 \cdot \text{C(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C(NH}_2\text{)} \cdot \text{NH]} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} > C:NH \text{ bzw. desmotrope Formen. } B. \text{ Beim Erwärmen von Guanidin mit Phoron auf dem Wasserbad (W. TRAUBE, SCHWARZ, B. 32, 3171). — Nadeln (aus Wasser). F: 174—175°. Stark basisch. — $C_{11}H_{22}N_6 + 2HCl$. Blätter oder Säulen (aus Wasser). Schmilzt bei 269° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_{11}H_{22}N_6 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Blättchen (aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser). Färbt sich bei 150° rot und bei 246° schwarz, ohne zu schmelzen.$

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_4H_4ON_2$.

1. *Aminoderivate des Pyrimidons-(2)* $C_4H_4ON_2$ (Bd. XXIV, S. 80).

4-Amino-pyrimidon-(2) (Cytosin) $C_4H_5ON_3 = HC \begin{smallmatrix} C(NH_2):N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 314.

4-Anilino-pyrimidon-(2) $C_{10}H_5ON_3 = HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_5):N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4-phenylimino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 315.

4-Methylanilino-pyrimidon-(2) (**4-Methylanilino-2-oxy-pyrimidin**) $C_{11}H_{11}ON_3 = HC \begin{smallmatrix} C[N(CH_3) \cdot C_6H_5]:N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Methylanilin in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 65). — Tafeln (aus Alkohol). Bleibt beim Erhitzen bis auf 285° unverändert. Sehr schwer löslich in Wasser und Chloroform. — Gibt mit Diazobenzolsulfonsäure in verd. Natronlauge eine rote Färbung (*J., CL., J. biol. Chem.* 5, 171).

1-Methyl-4-methylanilino-pyrimidon-(2) $C_{12}H_{13}ON_3 = HC \begin{smallmatrix} C[N(CH_3) \cdot C_6H_5]:N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Beim Kochen von 4-Methylanilino-pyrimidon-(2) mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (JOHNSON, CLAPP, *J. biol. Chem.* 5, 65). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 186—187°. — Gibt mit Diazobenzolsulfonsäure in verd. Natronlauge keine Färbung (*J., CL., J. biol. Chem.* 5, 171).

4.5-Diamino-pyrimidon-(2) $C_4H_6ON_4 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH_2):N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 465.

4.6-Diamino-pyrimidon-(2) $C_4H_6ON_4 = HC \begin{smallmatrix} C(NH_2)=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(NH_2) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4.6-diimino-hexahydropyrimidin, S. 470.

2. *Aminoderivate des Pyrimidons-(4)* $C_4H_4ON_2$ (Bd. XXIV, S. 81).

2-Amino-pyrimidon-(4) (Isocytosin) $C_4H_5ON_3 = HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 4-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 313.

2-Anilino-pyrimidon-(4) $C_{10}H_5ON_3 = HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4-Oxo-2-phenylimino-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 313.

2-Methylanilino-pyrimidon-(4) (**2-Methylanilino-4-oxy-pyrimidin**) $C_{11}H_{11}ON_3 = HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 8) mit Methylanilin auf 100° (JOHNSON, HEYL, *Am.* 38, 243). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 187°. Löslich in warmem Benzol und Alkohol.

2-Benzalamino-pyrimidon-(4) (**2-Benzalamino-4-oxy-pyrimidin**) $C_{11}H_9ON_3 = HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-pyrimidon-(4) (Isocytosin, Bd. XXIV, S. 313) mit Benzaldehyd auf 160—180° (JOHNSON, JOHNS, *Am.* 34, 566). — Gelbe, krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 238—242°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Ammoniak mit tieferer Farbe. Besitzt saure und schwach basische Eigenschaften. Die Salze mit Säuren werden durch Wasser hydrolysiert.

2.5-Diamino-pyrimidon-(4) $C_4H_6ON_4 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 4-Oxo-2.5-diimino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 464.

2.6-Diamino-pyrimidon-(4) $C_4H_6ON_4 = HC \begin{smallmatrix} CO-NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(NH_2) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-diimino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 469.

2.5.6-Triamino-pyrimidon-(4) $C_4H_7ON_5 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH}_2$ ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, S. 481.

2.6-Diamino-5-benzalamino-pyrimidon-(4) $C_{11}H_{11}ON_5 = C_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{NH}_2$, ist desmotrop mit 5-Benzalamino-barbitursäurediimid-(2.4), S. 495.

2. Aminoderivat des 5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidons-(6) $C_9H_{14}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 100).

5-Anilinomethyl-2.4-diäthyl-pyrimidon-(6)-imid (6-Amino-5-anilinomethyl-2.4-diäthyl-pyrimidin) $C_{15}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{N} \\ \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Brom-kyanäthin (Bd. XXIV, S. 104) mit Anilin im Rohr auf 200—230° (RIESS, *J. pr.* [2] **30**, 157). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 125°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Säuren; wird aus dieser Lösung durch Alkali gefällt.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$.

1. Aminoderivate des Benzimidazolons $C_7H_6ON_2$ (Bd. XXIV, S. 116).

5 (bzw. 6)-Amino-benzimidazoln $C_7H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (HAGER, *B.* **17**, 2631). — $C_7H_7ON_3 + 2\text{HCl}$. Violette Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_7ON_3 + 2\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$. Nadeln. — Pikrat $C_7H_7ON_3 + C_6H_5O_7N_3$. Grüngelbe Nadeln.

1-Phenyl-6-anilino-benzimidazolthion $C_{19}H_{15}N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-2.4-di-anilino-benzol mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (O. FISCHER, *A.* **286**, 181). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 208°. — Natriumsalz. Blättchen. Wir. durch Wasser zersetzt.

2. Aminoderivate des 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalins $C_8H_8ON_2$ (Bd. XXIV, S. 125).

1-Phenyl-6-amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin $C_{14}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 1-Phenyl-6-nitro-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin und Zinnchlorür in Eisessig (REISSERT, GOLL, *B.* **38**, 96). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 158°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol und Benzin. — Oxydiert sich leicht an der Luft und wird dabei gelblich. — Farbreaktion mit Eisenchlorid: R., G.

1-Phenyl-4-acetyl-6-acetamino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin $C_{18}H_{17}O_3N_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-6-amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin beim Erwärmen mit Acetanhydrid (REISSERT, GOLL, *B.* **38**, 97). — Blättchen (aus Essigsäure). *F.*: 128—131°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Benzin.

3. Aminoderivate des Cytisins $C_{11}H_{14}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 134).

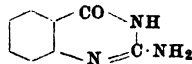
α -Amino-cytisin, α -[Aminocytisin] $C_{11}H_{15}ON_3 = \text{NC}_{11}H_{15}O(\text{NH}_2)\text{NH}$. *B.* Bei der Reduktion von N-Nitroso- α -[nitrocytisin] (Bd. XXIV, S. 139) mit Zinn und Salzsäure (FREUND, FRIEDMANN, *B.* **34**, 615). Beim Kochen von N-Acetyl- α -[aminocytisin] (s. u.) mit Salzsäure (FR., FR.). — Zähes Öl. — Ist diazotierbar. — $C_{11}H_{15}ON_3 + 2\text{HCl}$. Säulen. Zersetzt sich bei 305°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

N-Acetyl- α -amino-cytisin, N-Acetyl- α -[aminocytisin] $C_{13}H_{17}O_2N_3 = \text{NC}_{11}H_{15}O(\text{NH}_2)\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Durch Reduktion von N-Acetyl- α -[nitrocytisin] (Bd. XXIV, S. 138) mit Zinn und Salzsäure unter Kühlung (FREUND, FRIEDMANN, *B.* **34**, 616). — Niederschlag (aus Chloroform + Ligroin). *F.*: 242—245°. — Ist diazotierbar. Liefert beim Kochen mit Salzsäure α -Amino-cytisin.

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

1. Aminoderivate des Chinazolons-(4) $C_8H_6ON_2$ (Bd. XXIV, S. 143).

2-Amino-chinazolon-(4) (N,N'-Benzoylen-guanidin, Benzglykocyamidin) $C_8H_6ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-2-imino-tetrahydrochinazolin, Bd. XXIV, S. 374.

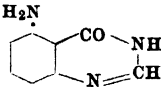


3-Phenyl-2-methylanilino-chinazolon-(4) $C_{21}H_{17}ON_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

B. Aus 3-Phenyl-2-chlor-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Methylanilin auf 180° (Mc Coy, *Am.* **21**, 162). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 123° . Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren.

3-Phenyl-2-[N,N'-diphenyl-ureido]-chinazolon-(4) $C_{27}H_{20}O_2N_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIV, S. 377.

5-Amino-chinazolon-(4) (5-Amino-4-oxo-chinazolin) $C_8H_7ON_3$, H_2N s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Nitro-chinazolon-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, CHAMBERS, *Am. Soc.* **28**, 208). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 235° bis 236° (korr.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Löslich in Alkalilauge und in konz. Salzsäure. — Die Kristalle sowie die Lösungen in Wasser und in Salzsäure werden am Licht dunkel. Bei Einw. von Brom in Wasser entsteht 6.8(?) - Dibrom-5-amino-chinazolon-(4) (s. u.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erwärmen mit viel Wasser. — $2C_8H_7ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

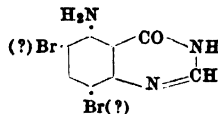


5-Acetamino-chinazolon-(4) $C_{10}H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 5-Amino-chinazolon-(4) mit Acetanhydrid (BOGERT, CHAMBERS, *Am. Soc.* **28**, 209). — Nadeln (aus verd. Alkohol + Essigsäure). F: $285-286^\circ$ (korr.; Dunkelfärbung). Löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

5-Benzamino-chinazolon-(4) $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Amino-chinazolon-(4) durch Behandeln mit Benzoylchlorid (BOGERT, CHAMBERS, *Am. Soc.* **28**, 210). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 263° bis 264° (korr.).

5-[ω-Phenyl-ureido]-chinazolon-(4) $C_{15}H_{11}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 5-Amino-chinazolon-(4) mit überschüssigem Phenylisocyanat auf 170° (BOGERT, CHAMBERS, *Am. Soc.* **28**, 210). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei $250-260^\circ$ unter Abspaltung von N,N'-Diphenyl-harnstoff; der wiedererstarre, unlösliche Rückstand (vielleicht N,N'-Bis-[4-oxo-3,4-dihydro-chinazolyl-(5)]-harnstoff) schwärzt sich beim Erhitzen auf 340° , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Chloroform, Äther und Petroläther.

6.8 (?) - Dibrom-5-amino-chinazolon-(4) $C_8H_5ON_3Br_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Amino-chinazolon-(4) beim Behandeln mit Brom in warmem Wasser (BOGERT, CHAMBERS, *Am. Soc.* **28**, 209). — Amorphes Pulver, das am Licht allmählich dunkel wird. Löslich in Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.



2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_9H_8ON_2$.

1. Aminoderivate des 3-Phenyl-pyrazolons-(5) $C_9H_8ON_2$ (Bd. XXIV, S. 148).

4-Amino-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_9H_8ON_3 = H_2N \cdot HC \text{---} C_6H_5 \begin{matrix} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 5-Oxo-4-imino-3-phenyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 382.

1.2-Dimethyl-4-amino-3-phenyl-pyrazolon-(5), 4-Amino-isoantipyrin
 $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{array}{c} H_2N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 1.2-Dimethyl-5-oxo-4-imino-3-phenyl-pyrazolidin, Bd. XXIV, S. 382.

1.2-Dimethyl-4-dimethylamino-3-phenyl-pyrazolon-(5), 4-Dimethylamino-isoantipyrin, Isopyramidon $C_{13}H_{17}ON_3 = \begin{array}{c} (CH_3)_2N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 4-Amino-isoantipyrin (Bd. XXIV, S. 382) beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100°, besser beim Erwärmen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 209). — Krystalle (aus Ligroin + Essigester). F: 118°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Ist weniger giftig als Pyramidon. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine blaue Färbung. Weitere Farbreaktionen: M., Wr. — Pikrat $C_{13}H_{17}ON_3 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 166°. Löslich in Wasser, Benzol und Alkohol, unlöslich in Äther.

1.2-Dimethyl-4-dimethylamino-3-phenyl-pyrazolon-(5)-hydroxymethylat, Trimethyl-[1.2-dimethyl-5-oxo-3-phenyl-pyrazolanyl-(4)]-ammoniumhydroxyd, Trimethylisoantipyrilammoniumhydroxyd, Isopyramidon-hydroxymethylat

$C_{14}H_{21}O_2N_3 = \begin{array}{c} (CH_3)_3N(OH) \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \end{array}$. — Jodid $C_{14}H_{20}ON_3 \cdot I$. B. Beim Erhitzen von Isopyramidon mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 211). Krystalle (aus Wasser). F: 197°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Benzalamino-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{13}ON_3 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : N \cdot HC \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot N \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 4-Amino-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 382) beim Behandeln mit Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 52, 30). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152°.

1-Methyl-4-benzalamino-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{15}ON_3 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : N \cdot HC \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1-Methyl-4-amino-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 382) beim Behandeln mit Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 199). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 227°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

1-Methyl-4-[4-nitro-benzalamino]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_3N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot HC \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1-Methyl-4-amino-3-phenyl-pyrazolon-(5) bei Einw. von 4-Nitro-benzaldehyd (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 200). — Gelbliche Krystalle. Beginnt bei 250° sich zu zersetzen.

1.2-Dimethyl-4-benzalamino-3-phenyl-pyrazolon-(5), 4-Benzalamino-isoantipyrin $C_{18}H_{17}ON_3 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$. B. Bei der Kondensation von 4-Amino-isoantipyrin mit Benzaldehyd (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 204). — Gelbliche Prismen. F: 151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

1.2-Dimethyl-4-[4-nitro-benzalamino]-3-phenyl-pyrazolon-(5), 4-[4-Nitro-benzalamino]-isoantipyrin $C_{18}H_{16}O_3N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 4-Amino-isoantipyrin und 4-Nitro-benzaldehyd (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 205). — F: 155°.

1.2-Dimethyl-4-[α-methyl-benzalamino]-3-phenyl-pyrazolon-(5), 4-[α-Methyl-benzalamino]-isoantipyrin $C_{19}H_{19}ON_3 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 4-Amino-isoantipyrin und Acetophenon (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 205). — Prismen. F: 167°.

1.2-Dimethyl-5-oxo-4-isoantipyrilimino-3-phenyl-pyrazolidin bzw. **Di-isoantipyrilamin** $C_{22}H_{22}O_2N_6 =$
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC \text{---} C=N \text{---} C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ CH_3 \cdot \overset{||}{N} \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{CO} \quad OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{N} \cdot CH_3 \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C \text{---} NH \text{---} C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ CH_3 \cdot \overset{||}{N} \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{CO} \quad OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{N} \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Aus Isoantipyrinrot (s. u.) beim Behandeln mit Alkalilauge (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 214). — Gelbes, krystallines Pulver (aus Ligroin + Essigester). F: 159°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform. Leicht löslich in Säuren. — Gibt in saurer Lösung bei Zusatz von Ferrichlorid Isoantipyrinrot.

4-[5-Oxo-3-phenyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{14}O_2N_6 =$
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C=N \text{---} HC \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \overset{||}{N} \cdot NH \cdot \overset{||}{CO} \quad OC \cdot NH \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Amino-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Ferrichlorid in essigsaurer Lösung (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 51, 62; 52, 30). — Purpurrote Nadeln (aus Eisessig). F: 124° (Zers.) (v. R., J. pr. [2] 52, 30). Löslich in Alkalilaugen mit roter Farbe; zersetzt sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalilaugen (v. R., J. pr. [2] 52, 30).

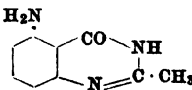
1-Methyl-4-[1-methyl-5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3-phenyl-pyrazolon-(5), Isorubazonsäure $C_{20}H_{17}O_2N_6 =$
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C=N \text{---} HC \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \overset{||}{N} \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{CO} \quad OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1-Methyl-4-amino-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 382) mit Ferrichlorid (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 201). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 188°. Löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Alkalilaugen violette Salze. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig erhält man 4-Benzolazo-1-methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 391).

Isorubazonsäure-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{25}O_4N_6 =$
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C=N \text{---} HC \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ (HO)(CH_2) \overset{||}{N} \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{CO} \quad OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{N} (CH_2)(OH) \end{array}$$
 bzw. desmotrope Formen. — Dichlorid, Isoantipyrinrot $C_{22}H_{22}O_2N_6Cl_2$. *B.* Aus 4-Amino-isoantipyrin beim Behandeln mit Ferrichlorid in Wasser und folgenden Zufügen von konz. Salzsäure oder Einleiten von Chlorwasserstoff (MICHAELIS, WREDE, A. 352, 213). Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 207°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe, schwer in Eisessig. Fast unlöslich in konz. Säuren. Liefert beim Behandeln mit Alkalilauge Diisoantipyrilamin (s. o.).

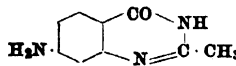
4-[5-Oxo-1.3-diphenyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5) $C_{30}H_{21}O_2N_6 =$
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C=N \text{---} HC \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \overset{||}{N} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{CO} \quad OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N} \end{array}$$
 B. Aus 4-Benzolazo-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 392) und analogen Azo-Verbindungen (Bd. XXIV, S. 393) durch Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid (v. ROTHENBURG, B. 27, 785). — F: ca. 200° (?).

2. Aminoderivate des 2-Methyl-chinazolons-(4) $C_8H_7ON_2$ (Bd. XXIV, S. 155).

5-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) (5-Amino-4-oxy-2-methyl-chinazolin) $C_8H_7ON_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, CHAMBERS, Am. Soc. 28, 212). — Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 295—310° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser. Löslich in verd. Alkalilaugen und in starker Salzsäure. — Hydrochlorid. Krystalliner Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit viel Wasser. — $2C_8H_7ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalliner Niederschlag.



7-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) (7-Amino-4-oxy-2-methyl-chinazolin) $C_8H_7ON_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, KLABER, Am. Soc. 30, 810). — Nadeln. F: 311° (korr.). Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol mit ca. 1/2 Mol Lösungsmittel. Löslich in heißen Alkalilaugen, unlöslich in kalter Soda-Lösung.



$\text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{OH}) = \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Aminobenzamidin (Bd. XIV, S. 391) bei Einw. von Acetessigesten (PINNER, *B.* 28, 487). Aus 4-Methyl-2-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin-(6) (Bd. XXIV, S. 184) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (P.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 177°. Löslich in

Wasser, Alkohol und Aceton; löslich in Säuren. — $C_{11}H_{11}ON_3 + HCl + 5H_2O$. Krystalle, die bei 140—150° wasserfrei werden und bei 265° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. Verliert 1 Mol Wasser bei 100°, das zweite bei 130—140°.

4-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-2-[4-amino-phenyl]-pyrimidin** $C_{11}H_{11}ON_3 = HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw.

$HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-pyrimidon-(6) (Bd. XXIV, S. 184) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (RAPPEPORT, *B.* 34, 1984). — Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 233°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Pyridin. Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen. — $AgC_{11}H_{10}ON_3$. Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak. — $2C_{11}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 250°. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in heißer Salzsäure.

2. Aminoderivate des 3-Methyl-4-benzoyl-pyrazols $C_{11}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 185).

1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{17}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-(5)-imid, Bd. XXIV, S. 400.

1-Phenyl-5-dipropylamino-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{23}H_{27}ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben harzigen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 185) mit Dipropylamin (MICHAELIS, BENDER, *B.* 36, 526). — Nadeln.

1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{24}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylanilino-2,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazoliumjodid (s. u.) beim Erhitzen auf 250° (MICHAELIS, ENGELHARDT, *B.* 41, 2674). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 144,5°.

1-Phenyl-5-methylanilino-2,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{25}H_{25}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_{25}H_{24}ON_3 \cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-benzoyl-pyrazolon-(5)-anil (Bd. XXIV, S. 401) beim Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, ENGELHARDT, *B.* 41, 2674). Tafeln. *F.*: 172°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Erhitzen auf 250° 1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol.

3. Aminoderivat des 3-Methyl-4-benzal-pyrazolons-(5) $C_{11}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 185).

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-chlor-2-amino-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}ON_3Cl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Kochen mit 4-Chlor-2-amino-benzaldehyd in Eisessig (SACHS, SICHEL, *B.* 37, 1873). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 265°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2,4-bis-dimethylamino-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{21}H_{24}ON_4 = [(CH_3)_2N]_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 2,4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig (SACHS, APPENZELLER, *B.* 41, 103). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 181°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer bzw. unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

3. Aminoderivat des 4,5-Dimethyl-2-phenyl-pyrimidons-(6) $C_{12}H_{12}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 188).

4,5-Dimethyl-2-[4-amino-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4,5-dimethyl-2-[4-amino-phenyl]-pyrimidin** $C_{12}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw. $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4,5-Dimethyl-

2-[4-nitro-phenyl]-pyrimidon-(6) durch Reduktion (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1985). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 287° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{12}H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in heißer Salzsäure.

4. Aminoderivat des 4-Methyl-5-äthyl-2-phenyl-pyrimidons-(6) $C_{13}H_{14}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 189).

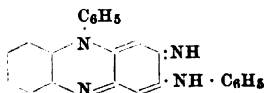
4-Methyl-5-äthyl-2-[4-amino-phenyl]-pyrimidon-(6) bzw. **6-Oxy-4-methyl-5-äthyl-2-[4-amino-phenyl]-pyrimidin** $C_{13}H_{15}ON_3 = C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO - NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ C(OH)=N \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Methyl-5-äthyl-2-[4-nitro-phenyl]-pyrimidon-(6) durch Reduktion (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1986). — Bräunliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 246° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkaliläugen. — $2C_{13}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Beginnt bei 275° sich zu zersetzen. Leicht löslich in heißer konzentrierter Salzsäure.

f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

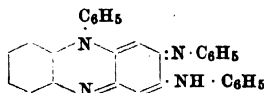
Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{12}H_8ON_2$.

1. Aminoderivate des Phenazons-(2) $C_{12}H_8ON_2$ (Bd. XXIV, S. 197).

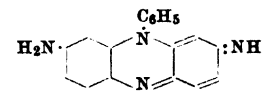
9-Phenyl-3-anilino-phenazon-(2)-imid, **9-Phenyl-3-anilino-phenazim-(2)** $C_{24}H_{18}N_4$, s. nebenstehenden Formel. Diese Formulierung kommt neben anderen für die Anhydrobase des 10-Phenyl-3-amino-2-anilino-phenaziniumhydroxyds (2-Anilino-aposafranin) (S. 391) in Betracht.



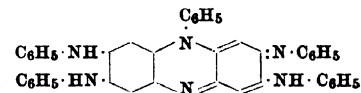
9-Phenyl-3-anilino-phenazon-(2)-anil $C_{30}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Formulierung kommt neben anderen für die Anhydrobase des 9-Phenyl-2.3-dianilino-phenaziniumhydroxyds (N-Phenyl-2-anilino-aposafranin) (S. 391) in Betracht.



9-Phenyl-7-amino-phenazon-(2)-imid, **9-Phenyl-7-amino-phenazim-(2)** $C_{18}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Formulierung kommt für die Anhydrobase des 9-Phenyl-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyds (Phenosafrafrin) (S. 394) in Betracht.

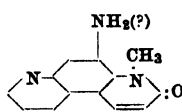


9-Phenyl-3.6.7-trianilino-phenazon-(2)-anil $C_{42}H_{32}N_6$, s. nebenstehende Formel. Diese Formulierung kommt neben anderen für die Anhydrobase des 9-Phenyl-2.3.6.7-tetraanilino-phenaziniumhydroxyds (N,N'-Diphenyl-2.7-dianilino-phenosafrafrin) (S. 424) in Betracht.



2. Aminoderivate des 1.8-Phenanthrolons-(2) $C_{12}H_8ON_2$ (Bd. XXIV, S. 198).

1-Methyl-10(?) -amino-1.8-phenanthrolon-(2) $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-10(?) -nitro-1.8-phenanthrolon-(2) (Bd. XXIV, S. 199) beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff in alkoh. Ammoniak und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* **42**, 2620). — Braungelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 250°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther, Ligroin und Benzol. — $C_{13}H_{11}ON_3 + HCl + 3H_2O$. Rote Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser. Die rote Lösung wird durch konz. Salzsäure gelb. — Pikrat. Dunkelrotes Pulver. Zersetzt sich bei 263°. Schwer löslich.



Monocacetylderivat $C_{15}H_{13}O_2N_3 = N_2C_{13}H_9O(NH \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Aus 1-Methyl-10(?) -amino-1.8-phenanthrolon-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* **42**, 2620). — Nadeln mit $1C_2H_4O_2$ (aus Benzol + Eisessig). F: 280°.

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_2$.1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}ON_2$.1. *Aminoderivat des 1-Phenyl-phthalazons-(4)* $C_{14}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 208).3-Phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalazon-(4) $C_{22}H_{18}ON_2 =$

$C_6H_5 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : N \end{array}$ B. Aus 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 120—130° oder beim Kochen in Alkohol (HALLER, GUYOT, C. r. 126, 1249; Bl. [3] 25, 171). — Benzolhaltige Prismen (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

2. *Aminoderivate des 2-Phenyl-chinazolons-(4)* $C_{14}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 208).

2-[2-Amino-phenyl]-chinazolon-(4) (4-Oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinazolin)

$C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N = \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus Acetylanthranoylanthranilsäureamid (Bd. XIV, S. 360) beim Kochen mit Natronlauge (MOHR, J. pr. [2] 80, 543). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure und verd. Natronlauge, löslich in Ammoniak. — Hydrochlorid. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

2-[2-Acetamino-phenyl]-chinazolon-(4) (4-Oxy-2-[2-acetamino-phenyl]-chin-

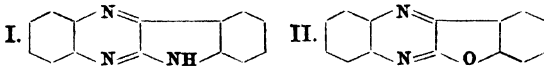
azolin) $C_{16}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N = \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 2-[2-Amino-phenyl]-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Acetanhydrid (MOHR, J. pr. [2] 80, 545). — Prismen oder Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erwärmt, bei 278° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Benzol. Löslich in Salzsäure und in verd. Natronlauge, schwer löslich in wäBr. Ammoniak. — Natriumsalz. Nadeln.

3. *Aminoderivate des 2-Phenyl-chinoxalons-(3)* $C_{14}H_{10}ON_2$ (Bd. XXIV, S. 209).

2-[2-Amino-phenyl]-chinoxalon-(3) bzw. 3-Oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin

$C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N = \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{array}$ bzw. $C_6H_5 \begin{array}{c} N : C \cdot OH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N : \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{array}$ Zur Konstitution vgl.

MARCHLEWSKI, SOSNOWSKI, B. 34, 1108; BURACZEWSKI, M., B. 34, 4008. — B. Aus 2-[2-Nitro-phenyl]-chinoxalon-(3) bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge (B., M.). Neben Indophenazin (Formel I; Syst. No. 3814) beim Zufügen einer essig-sauren Lösung von o-Phenylendiamin zu einer siedenden wäBrigen Isatin-

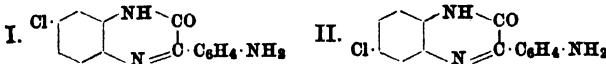


Lösung (M., J. pr. [2] 60, 408). Aus 2-[2-Acetamino-phenyl]-chinoxalon-(3) beim Kochen mit Alkalilauge (SCHUNCK, M., B. 29, 198). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 260—261°; schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol (SCH., M.). Leicht löslich in Alkalilaugen; löst sich in konz. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösungen werden beim Zufügen von Äther rot (SCH., M.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig sowie mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure Indophenazin (SCH., M.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung in siedender wäBrig-alkoholischer Salzsäure erhält man Cumaphenazin (Formel II; Syst. No. 4497) (M., So.).

2-[2-Acetamino-phenyl]-chinoxalon-(3) (3-Oxy-2-[2-acetamino-phenyl]-chin-

oxalin) $C_{16}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N = \dot{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bzw. desmotrope Form. B. Aus N-Acetyl-isatin beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. 29, 197). Bei der Kondensation von N-Acetyl-isatinsäure mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid (BURACZEWSKI, M., B. 34, 4008). Aus 2-[2-Amino-phenyl]-chinoxalon-(3) beim Kochen mit Acetanhydrid (SCH., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 285—286°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; leicht löslich in Alkalilaugen und starken Säuren (SCH., M.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° Indophenazin (Formel I; Syst. No. 3814).

6 (oder 7)-Chlor-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) (6 (oder 7)-Chlor-3-oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin) $C_{14}H_{10}ON_3Cl$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 240° (s. u.) und dem Chlorindophenazin vom Schmelzpunkt 310° (Syst. No. 3814) beim



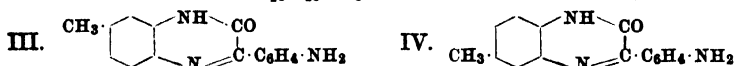
Erwärmen von N-Acetyl-isatin mit 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2)-hydrochlorid und Natriumacetat in essigsaurer Lösung und Verseifen des vom Chlorindophenazin abgetrennten Gemisches der Acetylderivate durch Kochen mit konz. Salzsäure; die Trennung von dem Isomeren vom Schmelzpunkt 240° erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 35, 4332). — Bräunlichgelbe Schuppen (aus Alkohol). *F:* 264° . Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Äther. Die Lösung in konz. Salzsäure wird bei Zusatz von Äther rot. — Liefert beim Kochen mit Eisessig das entsprechende Chlorindophenazin (Syst. No. 3814).

7 (oder 6)-Chlor-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) (7 (oder 6)-Chlor-3-oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin) $C_{14}H_{10}ON_3Cl$, Formel II oder I, bezw. desmotrope Formen. *B.* s. o. beim Isomeren vom Schmelzpunkt 264° . — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* $239-240^\circ$ (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 35, 4333). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Eisessig das entsprechende Chlorindophenazin (Syst. No. 3814).

2-[5-Brom-2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) (3-Oxy-2-[5-brom-2-amino-phenyl]-chinoxalin) $C_{14}H_{10}ON_3Br = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Man kocht 1-Acetyl-5-brom-isatin mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung, trennt vom entstandenen Bromindophenazin (Syst. No. 3814) ab und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Natronlauge (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 35, 4333). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* $249-250^\circ$. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leichter in Aceton und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit Pikrylchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat eine Verbindung $C_{20}H_{11}O_7N_6Br$ (rote Nadeln; *F:* $287-288^\circ$; ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln). — Natriumsalz. Krystallinisch.

2. Aminoderivate des 6(oder7)-Methyl-2-phenyl-chinoxalons-(3) $C_{15}H_{13}ON_3$ (Bd. XXIV, S. 217).

6 (oder 7)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) (3-Oxy-6 (oder 7)-methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin) $C_{15}H_{13}ON_3$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen.



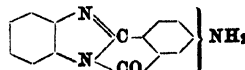
B. Beim Erwärmen von N-Acetyl-isatin mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Verseifen des entstandenen Acetylderivats mit warmer verdünnter Natronlauge (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 34, 4010). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* $208-209^\circ$. — Die Lösung in konz. Salzsäure gibt mit Äther eine rote Färbung.

6 (oder 7)-Methyl-2-[5-brom-2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) (3-Oxy-6 (oder 7)-methyl-2-[5-brom-2-amino-phenyl]-chinoxalin) $C_{15}H_{13}ON_3Br =$

$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6H_3\text{Br} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Acetyl-5-brom-isatin beim Erwärmen mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender Natronlauge (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 35, 4334). — Orangefarbene Nadeln (aus Chloroform). *F:* 243° .

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

x-Amino-[1(CO).2-benzoylen-benzimidazol] $C_{14}H_9ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus x-Nitro-[1(CO).2-benzoylen-benzimidazol] vom Schmelzpunkt 239° (Bd. XXIV, S. 222) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem Aceton (RUPE, THIES, *B.* 42, 4302). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F:* $298-305^\circ$. Sublimierbar. Leicht löslich in heißem



Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Kohlenwasserstoffen und in Wasser. Leicht löslich in wenig starker Salzsäure; wird durch viel Säure sowie beim Erwärmen mit Säuren zersetzt. — Färbt Wolle und Seide orangegelb, tanningebeizte Baumwolle rotbraun. Überführung in Azofarbstoffe: R., Th.

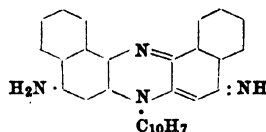
x-Acetamino-[1(CO).2-benzoylen-benzimidazol] $C_{16}H_{11}O_2N_2 = N_2C_{14}H_7(:O) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus x-Amino-[1(CO).2-benzoylen-benzimidazol] beim Kochen mit Acetanhydrid (RUPP, THIESS, B. 42, 4303). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Leicht löslich in Eisessig.

i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-26} ON_2$.

x,x-Diamino-phthaloperinon-(10) $C_{18}H_{12}ON_4 = N_2C_{16}H_8(:O)(NH_2)_2$. B. Aus x,x-Dinitro-phthaloperinon (Bd. XXIV, S. 233) durch Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung, am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung (SACHS, A. 365, 119). — Krystalle (aus Benzol). F: 255—260°. Löslich in Alkohol und Essigester mit blauvioletter, in den meisten anderen indifferenten Lösungsmitteln mit rotvioletter Farbe; die Lösung in Eisessig sowie die Lösungen in Mineralsäuren sind rot.

k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-28} ON_2$.

10- α -Naphthyl-6-amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3)-imid, 10- α -Naphthyl-6-amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazim-(3) $C_{30}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 10- α -Naphthyl-3.6-diamino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, S. 417.



l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-32} ON_2$.

x,x-Diamino-naphthaloperinon $C_{22}H_{14}ON_4 = N_2C_{20}H_{10}(:O)(NH_2)_2$. B. Aus x,x-Dinitro-naphthaloperinon (Bd. XXIV, S. 238) beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad (SACHS, A. 365, 130). — Blauvioletter Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 300°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe; leicht löslich in Säuren mit roter Farbe.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-2} O_2 N_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_3H_4O_2N_2$.

1. *Aminoderivat des 3.5-Dioxo-pyrazolidins* $C_3H_4O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 241).

1-Phenyl-4-amino-3.5-dioxo-pyrazolidin $C_9H_6O_2N_3 = \begin{matrix} H_2N \cdot HC & \text{---} & CO \\ | & & | \\ OC \cdot N(C_6H_5) & \cdot & NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4-amino-3-oxy-pyrazolon-(5), S. 505.

2. *Aminoderivate des Hydantoin* $C_3H_4O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 242).

1.3-Dimethyl-5-methylamino-hydantoin, Acekaffin $C_6H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} OC \cdot N(CH_3) \\ | \\ CH_3 \cdot NH \cdot HC \cdot N(CH_3) \end{matrix} \cdot CO$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, B. 44 [1911], 289. — B. Beim Eindampfen von N-Acetyl-acekaffin mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, A. 215, 300). — Rhombische (HAUSHOFER, A. 215, 301) Krystalle (aus Benzol). F: 110° bis 112° (F.). Destilliert unzersetzt (F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F.). — Gibt beim Kochen mit Chromschwefelsäure Dimethylparabansäure (Bd. XXIV, S. 453) (F.; B.). Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Barytwasser in Ammoniak, Methylamin und Dimethylharnstoff (F.; B.).

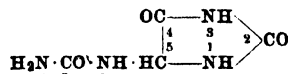
1.3-Dimethyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin, N-Acetyl-aeckaffin $C_8H_{15}O_3N_3$

$$= \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagup \end{matrix} \text{CO.}$$
 Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **44** [1911], 289. — *B.* Bei 12–15-stdg. Kochen von Kaffolin (S. 477) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (E. FISCHER, *A.* **215**, 299). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *A.* **215**, 300; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 597). F: 106–107° (F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther (F.).

5-Carboxyamino-hydantoin, Dihydroallantoxansäure, Hydroxonsäure $C_4H_5O_4N_3$

$$= \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{OC} \cdot \text{NH} \\ \diagup \end{matrix} \text{CO.}$$
 Zur Konstitution vgl. BILTZ, GIESLER, *B.* **46** [1913], 3410. — *B.* Bei der Reduktion des sauren Kaliumsalzes der Allantoxansäure (Bd. XXIV, S. 451) mit 30%igem Natriumamalgam in Wasser (PONOMAREW, *Ж.* **11**, 56; *B.* **11**, 2157; *B.*, *G.*, *B.* **46**, 3416). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser (P.). Ist beständig gegen siedende Salzsäure oder Salpetersäure (P.). — Gibt beim Behandeln mit alk. Kaliumpermananganat-Lösung wieder allantoxansaures Kalium (P.). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° in Kohlendioxyd, wenig Kohlenoxyd und Ammoniak (P.). Bei längerem Kochen mit Bromwasser entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Biuret (P.). — Salze: P.; *B.*, *G.*, *B.* **46**, 3418. — $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3$. — $\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3$. Prismen. Löslich in 64–65 Tln. kaltem Wasser. — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. Verliert bei 100° 3H₂O und ist bei 140–150° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser. — $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Unlöslicher Niederschlag.

5 - Ureido - hydantoin, Allantoin $C_4H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Die eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen „Allantoin“ abgeleiteten Namen.



V. Kommt in der Allantoisflüssigkeit (BUNIVA, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **33**, 275; LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **17**, 295) und im Harn der Kühe (SALKOWSKI, *H.* **42**, 219) sowie im Harn der Kälber vor (WÖHLER, *A.* **70**, 229). Findet sich im Harn gesunder Hunde (SAL., *B.* **11**, 500; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **11**, 112), ferner bei gestörter Respiration (FRERICHS, STAEDELER, *J.* **1854**, 714) und in größerer Menge nach dem Füttern mit Hydrazinsulfat (BORISSOW, *H.* **19**, 502), Hydroxylamin (POHL, *Ar. Pth.* **48**, 374), Glyoxylsäure (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 500), N,N'-Dicarbaminyl-glycinamid (EPP., *B. Ph. P.* **6**, 292), Harnsäure (SAL., *B.* **9**, 721), Hypoxanthin (MINKOWSKI, *Ar. Pth.* **41**, 404), Kalbsthymus (COHN, *H.* **25**, 507; MINKOWSKI, *Ar. Pth.* **41**, 393) und Rinderpankreas (SAL., *C.* **1899** I, 298). Im Harn von Kaninchen und Katzen (WIECH., *B. Ph. P.* **11**, 112). Kommt in geringer Menge im menschlichen Harn vor (WIECH., *Bio. Z.* **19**, 373; SCHITTENHELM, WIENER, *H.* **63**, 283). Entsteht in geringer Menge bei der Autolyse von Leber oder Darmschleimhaut (POHL, *Ar. Pth.* **48**, 372). — Kommt in geringer Menge im Runkelrübensaft vor (v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2652). Im Tabaksamen (SCURTI, PERCIABOSCO, *G.* **36** II, 628). In geringer Menge in Weizenkeimen (RICHARDSON, CRAMPTON, *B.* **19**, 1181). In jungen Sprossen von *Platanus orientalis* (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] **25**, 147). In jungen Sprossen von *Acer Pseudoplatanus* und *Acer campestre* (SCHU., BOSSHARD, *H.* **9**, 425). In der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* (SCHU., BOSS., *H.* **9**, 427). — Weitere Angaben über Vorkommen und Bildung von Allantoin im tierischen und pflanzlichen Organismus s. bei NEUBERG, *Der Harn* [Berlin 1911], Bd. I, S. 646; BRAHM in ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. IV [Berlin 1911], S. 1151; FODOR in ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. IX (2. Ergänzungsband) [Berlin 1915], S. 322; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 154.

B. Allantoin entsteht beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit Harnstoff auf 100° (GRIMAU, *C. r.* **83**, 63; *A. ch.* [5] **11**, 390). Beim Erhitzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff auf 110° (MICHAEL, *Am.* **5**, 198). Bei längerem Kochen von Allantoinsäure (Bd. III, S. 599) mit Wasser (SIMON, *C. r.* **138**, 428). Durch Einw. von Ammoniak, wäßriger oder alkoholischer Kalilauge auf Allantoinsäureäthylester (SIM., CHAVANNE, *C. r.* **143**, 53). In geringer Menge beim Kochen von 4 g Hydantoin mit 3,2 g Harnstoff und 6,4 g Brom in Eisessig (SIEMONSEN, *A.* **339**, 135). Beim Behandeln von Dialursäure (S. 85) mit Kaliumnitrit und Essigsäure (GIBBS, *A. Spl.* **7**, 337). Aus Allantoin-imid-(4) beim Erhitzen mit Salzsäure zum Sieden oder bei 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Wasser (DENICKE, *A.* **349**, 275, 276). Aus Harnsäure durch Oxydation mit Ozon in Wasser (GORUP-BESANZ, *A.* **110**, 94), mit Bleidioxyd in siedendem Wasser (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 244), mit Kaliumferriocyanid in warmer Kalilauge (SCHLEPFER,

A. 67, 219), mit Mangandioxyd in warmem Wasser (WHEELER, Z. 1866, 746), mit Kaliumpermanganat in Wasser in der Kälte (NEUBAUER, A. 99, 217; CLAUS, B. 7, 227; vgl. BEHREND, A. 333, 146; BILTZ, B. 43 [1910], 2000 Anm. 1) oder durch Einw. überlebender Hundeleber oder Rinderniere (WIECH., B. Ph. P. 9, 305; Ar. Pth. 60, 199). — Darst. 100 g in 1,5–2 l Wasser suspendierte Harnsäure werden in der eben ausreichenden Menge Natronlauge gelöst und mit 62 g Kaliumpermanganat in konz. Lösung versetzt. Nach der Entfärbung wird das Reaktions-Gemisch filtriert, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und zur Kristallisation eingeengt (SUNDWICK, H. 41, 344, 347).

Monoklin prismatische Krystalle (aus Wasser) (DAUBER, A. 71, 68; KEFERSTEIN, Ann. Phys. 99 [1856], 289; HENNINGER, A. ch. [5] 11, 392; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 583). F: 230–232° (Zers.) (SIEMONSEN, A. 333, 136), 238–240° (korr.; Zers.) (BILTZ, GIESLER, B. 46 [1913], 3413). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 414,8 kcal/Mol (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 106). Ist triboluminescent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 53). 1 Tl. löst sich in 186 Tln. Wasser von 22° (SCHULZE, BARBIERI, J. pr. [2] 25, 148), in 189,2 Tln. Wasser von 25° (SIEM.). Leicht löslich in siedendem Wasser (WÖHLER, LIEBIG, A. 26, 246), unlöslich in Alkohol (GRIMAUX, C.r. 83, 63; A. ch. [5] 11, 392) und Äther (MINKOWSKI, Ar. Pth. 41, 392). Leicht löslich in Alkalilauge (GRIM.; MIN.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,17 \times 10^{-9}$ (WOOD, Soc. 89, 1834). Einfluß auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, A. ch. [8] 8, 337.

Allantoin liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,35) auf dem Wasserbad Allansäure (S. 476), wenig Allantursäure (s. u.) und Harnstoff (MULDER, A. 159, 353, 359; vgl. PELOUZE, A. 44, 107). Beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in 2n-Kalilauge (VAN EMBDEN, A. 167, 39; vgl. MUL., A. 159, 365) oder mit Kaliumpermanganat in 2n-Kalilauge (MULDER, B. 8, 1292; PONOMAREW, Zh. 11, 19) entsteht allantoxansaures Kalium (Bd. XXIV, S. 451). Liefert bei der Einw. von höchstens 1%igem Natriumamalgam in

schwach schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad Acetylendiurein $\text{OC} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$

(Syst. No. 4132), Allantursäure und Harnstoff (RHEINECK, A. 134, 220). Beim Erwärmen mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erhält man Hydantoin und Harnstoff (BAEYER, A. 117, 179; 130, 158). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 110–140° oder beim Kochen mit Bleidioxyd und Wasser in Allantursäure und andere Produkte (PELOUZE, A. 44, 108; vgl. dazu BILTZ, KOBEL, B. 54 [1921], 1807). Beim Aufbewahren einer Lösung von Allantoin in überschüssiger Kalilauge entsteht Allantoinensäure (Bd. III, S. 599) (SCHLIEFER, A. 67, 231; MULDER, A. 159, 362; Pon., B. 11, 2155; Zh. 11, 13; BEHREND, SCHULTZ, A. 365, 36). Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge Oxalsäure, Essigsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (CLAUS, B. 7, 229). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser Hydantoinensäure (Bd. IV, S. 359), Oxalsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (BAEYER, A. 130, 163). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak (WÖH., LIE., A. 26, 247).

Allantoin findet sich im Harn des Menschen nach subcutaner Zufuhr zu ca. 74% (WIECHOWSKI, Ar. Pth. 60, 191, 196), nach oraler Zufuhr zu ca. 30% wieder (SCHITTENHELM, WIENER, H. 63, 287). Auch Hunde scheiden per os verabreichtes Allantoin größtenteils wieder aus (MINKOWSKI, Ar. Pth. 41, 399; LUZZATO, H. 38, 540).

Allantoin wird von Mercurinitrat in verdünnter wäBriger Lösung quantitativ gefällt (LIMPRICHT, A. 88, 98). Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Kochen (MIN., Ar. Pth. 41, 392). Gibt mit konzentrierter wäBriger Furfurol-Lösung und wenig konz. Salzsäure eine violette Färbung (SCHIFF, B. 10, 774). Bestimmung im Harn von Tieren: WIECHOWSKI, B. Ph. P. 11, 129; vgl. ABDERHALDEN, EINBECK, H. 62, 324; NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], Bd. I, S. 648; im Harn von Menschen: WIECHOWSKI, Ar. Pth. 60, 192; Bio. Z. 19, 378; 25, 451; NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], Bd. I, S. 649.

Salze. $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4$. Voluminöse Masse (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (MULDER, A. 159, 362). — Kupfersalz. Grüne Krystalle (LIMPRICHT, A. 88, 100). — $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4$. Pulver (WÖHLER, LIEBIG, A. 26, 246; WÖH., A. 70, 230). Löslich in überschüssigem Ammoniak (PODUSCHKA, Ar. Pth. 44, 61). — Weitere Metallsalze: LIM. — $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4 + \text{HNO}_3$. Amorph. Gibt mit Wasser oder Alkohol Allantoin (MUL., A. 159, 352).

Allantursäure, Lantanursäure, Diffluan, Dehydrohydantoinensäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, KOBEL, B. 54 [1921], 1811, 1815. — B. Neben anderen Produkten aus Allantoin beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,35 auf dem Wasserbad (MULDER, A. 159, 353, 359; vgl. PELOUZE, A. 44, 107), beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 110–140° oder beim Kochen mit Bleidioxyd und Wasser (PEL.; vgl. dazu BILTZ, KOBEL, B. 54 [1921], 1807) sowie bei der Einw. von höchstens 1%igem Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad (RHEINECK, A.

134, 220). Beim Kochen von Allantoin-imid-(4) mit Wasser (DENICKE, A. 349, 276). Bei der Oxydation von Hydantoin (Bd. XXIV, S. 243) (BAEYER, A. 117, 179; vgl. SIEMONSEN, A. 333, 116). Neben anderen Produkten aus Alloxansäure (Bd. III, S. 772) beim Kochen mit Wasser (SCHLIEFER, A. 56, 5) oder in geringer Menge bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (BAEY., A. 119, 127). Beim Kochen von Uroxansäure (Bd. III, S. 767) mit Wasser, neben anderen Produkten (MEDICUS, B. 9, 1162; PONOMAREW, B. 11, 2155; JK. 11, 15; vgl. dazu BILTZ, Ko.). Entsteht auch beim Kochen von Allantoinensäure (Bd. III, S. 599) mit Wasser (PON.; vgl. dazu BILTZ, Ko.). — Pulver. Zieht an der Luft rasch Wasser an (SCH., A. 56, 5). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCH., A. 56, 6). Zersetzt sich bei der Einw. von Kalilauge unter Bildung von Ammoniak, Oxalsäure (SCH., A. 56, 6), Essigsäure und Kohlendioxyd (MED., B. 10, 544). — Zur Zusammensetzung der Salze vgl. BILTZ, Ko. — $\text{KC}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2 + 2(?)\text{H}_2\text{O}$. Krystallinisch. Löslich in 9–10 Tln. kaltem Wasser (SCH., A. 67, 228). — $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2)_2$ (bei 100°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (MED., B. 9, 1163). Enthält lufttrocken $3\text{H}_2\text{O}$ (PON.). — $\text{HO} \cdot \text{PbC}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3 (?)$. Pulver (SCH., A. 67, 220). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Amorphes Pulver (PON.; DEN.).

Allansäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_5$. B. Aus Allantoin durch Einw. von roter rauchender Salpetersäure unter Kühlung (MULDER, A. 159, 355). — Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210–220°. Schwer löslich in Wasser. Reagiert sauer. — $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_5$. Prismen. — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (aus Wasser). Die ammoniakalische Lösung zersetzt sich am Licht. — $\text{HO} \cdot \text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_5$. Nd. — $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzen.

5-Guanidino-hydantoin, Allantoin-imid-(7) $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_5 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{OC} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix}$ oder **5-Ureido-hydantoin-imid-(2), Allantoin-imid-(2)**
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_5 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{OC} \cdot \text{NH} \\ \text{C} \cdot \text{NH} \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht eine dieser Formeln zukommt, s. Bd. III, S. 597.

5-Ureido-hydantoin-imid-(4), Allantoin-imid-(4) $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_5 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix}$. B. Aus Harnsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Ammoniak bei 0° oder mit Kaliumferricyanid in wäßr. Ammoniak bei 3° (DENICKE, A. 349, 271, 274). — Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei 210° und verkohlt bei weiterem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in überschüssiger Weinsäure-Lösung. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in 2 n-Kalilauge allantoxansaures Kalium (Bd. XXIV, S. 451) und Oxalsäure. Liefert beim Kochen mit Wasser erst Allantoin, dann Allantursäure und Harnstoff. Zersetzt sich beim Aufbewahren mit Kalilauge unter Bildung von Ammoniak; beim Erwärmen entsteht Oxalsäure. In der salzsauren Lösung bildet sich schon bei 0°, rasch beim Kochen, Allantoin.

1-Methyl-5-ureido-hydantoin, 1-Methyl-allantoin $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{OC} \text{---} \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SIEMONSEN, A. 333, 109. — B. Bei der Oxydation von 3-Methyl-harnsäure und 9-Methyl-harnsäure mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge bei 2–3° oder mit Bleidioxyd in siedendem Wasser (HILL, B. 9, 1091; v. LOEBEN, A. 298, 186; E. FISCHER, ACh. B. 32, 2745, 2747, 2749; vgl. BILTZ, HEYN, B. 52, [1919], 768, 784). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol oder Wasser). F: 255–259° (Zers.; korr.) (F., ACh). 1 Tl. löst sich in ca. 8 Tln. siedendem Wasser (F., ACh); schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 1-Methyl-hydantoin (H.; F., ACh). — $\text{AgC}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.).

3-Methyl-5-ureido-hydantoin, 3-Methyl-allantoin $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \text{---} \text{NH} \begin{matrix} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SIEMONSEN, A. 333, 109. — B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-harnsäure und 7-Methyl-harnsäure mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge bei 2–3° oder mit Bleidioxyd in siedendem Wasser (E. FISCHER, ACh. B. 32, 2746). In geringer Menge beim Kochen von 3-Methyl-hydantoin mit 1 Mol Harnstoff und 1 Mol Brom in Eisessig (SIEMONSEN, A. 333, 108, 138). — Prismen mit $1\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). F: 226–227° (korr.) (F., ACh). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (F., ACh). — Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 3-Methyl-hydantoin (F., ACh).

1.3-Dimethyl-5-[α -methyl-ureido]-hydantoin, 1.3.6-Trimethyl-allantoin,

Kaffolin $C_7H_{11}O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot \overset{OC \cdot N(CH_3)}{HC} \cdot N(CH_3) > CO$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* 44 [1911], 287. — *B.* Aus Hypokaffein (Syst. No. 4171) beim Erwärmen mit basischem Bleiacetat (dargestellt aus 2 Tln. Bleiacetat, 1 Tl. Bleihydroxyd und 3 Tln. heißem Wasser) in wäßr. Lösung oder mit Barytwasser auf dem Wasserbad, sowie beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° (E. FISCHER, *A.* 215, 292). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 194—196° (F.). Zersetzt sich bei höherer Temperatur (F.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol (F.). — Liefert beim Kochen mit Chromschwefelsäure Dimethylparabensäure (Bd. XXIV, S. 453) (F.). Beim Aufbewahren mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung entstehen N.N'-Dimethyl-oxamid, Kohlendioxyd und Ammoniak (F.). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumferrieyanid in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad N-Methyl-oxamidsäure und N-Methyl-harnstoff (F.). Bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad bildet sich N-Methyl-harnstoff (F.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° in Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin und andere Produkte (F.). Bei der Einw. von Silberoxyd entsteht eine kristallisierte Silberverbindung (F.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Barytwasser Ammoniak, Methylamin, Oxalsäure, Kohlendioxyd und andere Produkte (F.). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid N-Acetyl-acekaffin (S. 474) (F.).

2.4.2'.5'-Tetraoxo-diimidazolidyl-(1.4'), Isoallitursäure $C_6H_8O_4N_4 =$

$HN \begin{matrix} \text{CO} \cdot CH_3 & OC \cdot NH \\ \text{CO} \cdot N & HC \cdot NH \end{matrix} > CO$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol Hydantoin mit etwas weniger als 0,5 Mol Brom in Eisessig (SIEMONSEN, *A.* 333, 103, 117). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 250° braun und schmilzt, langsam erhitzt, bei 258—260° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. Beständig gegen Säuren und Alkalien. Liefert beim Erwärmen mit höchst konz. Salpetersäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 50—60° Nitro-isoallitursäure. — $Ag_2C_6H_4O_4N_4$. Flocken. Löslich in überschüssigem Ammoniak.

3.1'-Dimethyl-2.4.2'.5'-tetraoxo-diimidazolidyl-(1.4'), Dimethyl-isoallitursäure

$C_8H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot N \begin{matrix} \text{CO} \cdot CH_3 & OC \cdot N(CH_3) \\ \text{CO} \cdot N & HC \cdot NH \end{matrix} > CO$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-hydantoin mit etwas weniger als 0,5 Mol Brom in Eisessig (SIEMONSEN, *A.* 333, 120). Beim Kochen von 3-Methyl-1-acetyl-hydantoin mit 2 Mol Brom in Eisessig (S., *A.* 333, 132). — Blättchen (aus Wasser). F: ca. 208—210°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Beim Erwärmen mit höchst konz. Salpetersäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 50—60° erhält man Nitro-dimethyl-isoallitursäure. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Dimethyl-acetyl-isoallitursäure.

3.1'-Dimethyl-3'-acetyl-2.4.2'.5'-tetraoxo-diimidazolidyl-(1.4'), Dimethyl-acetyl-isoallitursäure $C_{10}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot N \begin{matrix} \text{CO} \cdot CH_3 & OC \cdot N(CH_3) \\ \text{CO} \cdot N & HC \cdot N(CO \cdot CH_3) \end{matrix} > CO$. *B.* Beim Kochen von Dimethyl-isoallitursäure mit Essigsäureanhydrid (SIEMONSEN, *A.* 333, 127). — Blättchen (aus Wasser). F: 193—194°.

3'-Nitro-2.4.2'.5'-tetraoxo-diimidazolidyl-(1.4'), Nitro-isoallitursäure $C_6H_8O_6N_5 =$
 $HN \begin{matrix} \text{CO} \cdot CH_3 & OC \cdot NH \\ \text{CO} \cdot N & HC \cdot N(NO_2) \end{matrix} > CO$. *B.* Beim Erwärmen von Isoallitursäure mit höchst konz. Salpetersäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 50—60° (SIEMONSEN, *A.* 333, 122). — Pulver. Schmilzt unter heftiger Zersetzung zwischen 170° und 195°. — Beim Kochen mit Wasser entstehen Stickoxyd, Oxalsäure, Kohlendioxyd und Hydantoin. Beim Lösen in Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure erhält man Oxalursäure und Hydantoin.

3'-Nitro-3.1'-dimethyl-2.4.2'.5'-tetraoxo-diimidazolidyl-(1.4'), Nitro-dimethyl-isoallitursäure $C_8H_8O_6N_5 = CH_3 \cdot N \begin{matrix} \text{CO} \cdot CH_3 & OC \cdot N(CH_3) \\ \text{CO} \cdot N & HC \cdot N(NO_2) \end{matrix} > CO$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-isoallitursäure mit höchst konz. Salpetersäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 50—60° (SIEMONSEN, *A.* 333, 125). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 170° und 190°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Verhält sich gegen kochendes Wasser und gegen Natronlauge analog der Nitro-isoallitursäure.

5-Amino-5-ureido-hydantoin-imid-(4), 5-Amino-5-ureido-2-oxo-4-imino-imidazolidin $C_4H_5O_2N_5 =$
$$\begin{array}{c} H_2N \cdot CO \cdot NH \\ H_2N \cdot C \cdot NH \\ HN : C \cdot NH \end{array} > CO \text{ s. Bd. XXIV, S. 452.}$$

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N_3$.

1. *Aminoderivat des Hydrouracils* $C_4H_5O_2N_3$ (Bd. XXIV, S. 262). Vgl. a. Nr. 4.

5-Anilino-2,4-dioxohexahydropyrimidin, 5-Anilino-hydrouracil $C_{10}H_{11}O_2N_3 =$ $C_6H_5 \cdot NH \cdot HC < \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ CH_2 \cdot NH \end{array} > CO$. B. Beim Kochen von 5-Brom-hydrouracil mit Anilin (GABRIEL, B. 38, 643). — Blättchen (aus Alkohol). F: 239° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Löslich in Salzsäure und Alkalilauge, unlöslich in Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170° β -Amino- α -anilino-propionsäure, N-Phenyl-äthylendiamin, Kohlendioxyd und Ammoniak.

2. *Aminoderivat des 4,5-Dioxo-3-methyl-pyrazolidins* $C_4H_5O_2N_3$ (Bd. XXIV, S. 270).

1-Phenyl-3-diäthylamino-4,5-dioxo-3-methyl-pyrazolidin $C_{14}H_{19}O_2N_3 =$ $OC \text{---} C(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-3-diäthylamino-5-äthoxy-3-methyl- Δ^4 -pyrazolin (S. 562) bei 9-stündigem Kochen mit alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure oder bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender alkoholisch-wäßriger Salzsäure (PRAGER, B. 36, 1453). — Prismen (aus Petroläther). F: 66,5—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol mit blauer Fluorescenz, löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Natronlauge α -Oxo- β -diäthylamino- β -[β -phenyl-hydrazino]-buttersäure (Bd. XV, S. 359). Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin oder o-Phenylendiamin. — Pikrat $C_{14}H_{19}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 192° (korr.).

3. *Aminoderivate des 5-Methyl-hydantoins* $C_4H_5O_2N_3$ (Bd. XXIV, S. 279). Vgl. a. No. 4.

5-Ureido-5-methyl-hydantoin, 5-Methyl-allantoin, Homoallantoin, „Pyvuril“¹⁾

$C_4H_5O_2N_4 =$
$$\begin{array}{c} H_2N \cdot CO \cdot NH \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \\ OC \cdot NH \end{array} > CO$$
. B. Beim Erhitzen von 1 Tl. Brenztraubensäure mit 2 Tln. Harnstoff auf 100° (GRIMAU, A. ch. [5] 11, 374). Aus Homoallantoinensäureäthylester (Bd. III, S. 617) beim Aufbewahren mit konz. Ammoniak oder Methylamin-Lösung an der Luft oder durch Einw. von wäßr. Kalilauge in der Kälte oder alkoh. Kalilauge in der Wärme (SIMON, C. r. 136, 373). Aus Dipyrvintriureid (S. 479) bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkalilauge (S., C. r. 136, 507, 508; GR.). — Tafeln. Zersetzt sich bei mehr-tägigem Erhitzen auf 155—160° unter Bildung amorpher Produkte (Gr.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 567,7 kcal/Mol (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 109). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in 10 Tln. siedendem Wasser (Gr.). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff, Oxalsäure und andere Produkte (Gr.). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Dipyrvintriureid und Harnstoff (Gr.); auch bei Einw. von konz. Salzsäure in der Kälte entsteht Dipyrvintriureid (S., C. r. 136, 506). Beim Kochen mit konz. Salzsäure erhält man Pyruvinsäure

$OC < \begin{array}{c} NH \cdot C(CH_3) \cdot CH : C \cdot NH \\ NH \cdot CO \end{array} > CO$ (Syst. No. 4171) und Harnstoff (Gr.; GABRIEL, A. 346, 53). Gibt beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure 5-Nitromethylen-hydantoin (s. u.) (Gr.).

5-Nitromethylen-hydantoin, „Nitropyrvinureid“ $C_4H_5O_4N_5 =$

$OC < \begin{array}{c} NH \cdot CO \\ NH \cdot C : CH \cdot NO_2 \end{array} > CO$. Zur Konstitution vgl. DAVIDSON, Am. Soc. 47 [1925], 255, 265, 1722; SJOLLEMA, SEEKLES, R. 44 [1925], 829; SEE, R. 46 [1927], 77. — B. Beim Kochen von Pyvuril oder Dipyrvintriureid mit gewöhnlicher Salpetersäure (GRIMAU, A. ch. [5] 11, 378, 384). — Hellgelbe Blättchen von süßem Geschmack (aus Wasser) (G.). Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung (G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in ca. 25 Tln.

¹⁾ Irrtümlich auch Pyvuril genannt.

siedendem Wasser (G.). Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen (G.). — Zerfällt beim Kochen mit Bromwasser in Parabansäure und Brom-pikrin (G.). — $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$. Niederschlag (G.).

N.N'-Bis-[2,5-dioxo-4-methyl-imidazolidyl-(4)]-harnstoff, „Dipyruvintriuroid“

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4 = \left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{array} \right] \text{CO}$. B. Beim Erhitzen gleicher Teile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100° (GRIMAUD, A. ch. [5] 11, 382). Beim Aufbewahren von Harnstoff mit Brenztraubensäure in konz. Salzsäure (SIMON, C. r. 136, 507). Beim Verdunsten einer Lösung von Homoallantoinensäure (Bd. III, S. 615) (S., C. r. 136, 506) oder Homoallantoin-säureäthylester in konz. Salzsäure (S., C. r. 136, 372). Aus Pyvuril beim Kochen mit verd. Salzsäure (G.) oder durch Einw. von konz. Salzsäure in der Kälte (S., C. r. 136, 506). — Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 250° unter Bildung von Ammoniak und Blausäure; bei raschem Erhitzen tritt Zersetzung erst oberhalb 350° ein (S., C. r. 136, 507). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in mehr als 250 Tln. siedendem Wasser (G.). Leicht löslich in kalten Alkalilauge (G.). Löslich in konz. Salzsäure (S., C. r. 136, 507). — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser Pyvuril und andere Produkte (S., C. r. 136, 507). Zerfällt beim Kochen mit Alkalilauge in Pyvuril, Brenztraubensäure und Harnstoff (G.; S., C. r. 136, 508). Beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure erhält man 5-Nitromethylen-hydantoin (S. 478) (G.). — $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser; wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt (S., C. r. 136, 508).

4. **Aminoderivate**, die entweder von *Hydrouracil* (vgl. No. 1) oder von *5-Methyl-hydantoin* (vgl. No. 3) abzuleiten sind.

5-Amino-hydrouracil $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$ oder **5-Aminomethyl-hydantoin** $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$. B. Das Nitrat entsteht beim Eintragen einer Lösung von Tetrahydroharnsäure und Bariumnitrit in Barytwasser in heiße verdünnte Schwefelsäure und Versetzen der Flüssigkeit mit konz. Bariumnitrat-Lösung (TAFEL, B. 34, 277). — $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 + \text{HNO}_3$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 270° und 290° . Löslich in ca. 1,7 Tln. heißem Wasser; sehr schwer löslich in Alkohol. — Sulfat. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Krystalle. Löslich in ca. 3 Tln. siedendem Wasser. — Pikrat. Gelbe Prismen.

5-Ureido-hydrouracil $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$ oder **5-Ureido-methyl-hydantoin** $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$, „Tetrahydroharn-säure“. Zur Konstitution vgl. TAFEL, B. 34, 1181. — B. Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Harnsäure in 80%iger Schwefelsäure bei ca. $20\text{--}24^\circ$ (T., B. 34, 274). — Krystalle (aus Wasser). F: $212\text{--}213^\circ$ (Zers.) (T., B. 34, 275). Löslich in ca. $2\frac{1}{2}$ Tln. siedendem Wasser; die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer (T., B. 34, 275). — Eine Lösung von Tetrahydroharnsäure, Bariumnitrit und Barytwasser gibt beim Eintragen in heiße verdünnte Schwefelsäure 5-Amino-hydrouracil oder 5-Amino-methyl-hydantoin (s. o.) (T., B. 34, 277). Spaltet beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren Kohlendioxyd und Ammoniak ab (T., B. 34, 276). Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 150° α,β -Diamino-propionsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (T., B. 34, 1182).

3. **Aminoderivat des 5-Propyl-hydantoins** $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ (Bd. XXIV, S. 300).

3-Phenyl-5-[γ -(ω -phenyl-ureido)-propyl]-hydantoin $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Behandeln von d-Ornithin (Bd. IV, S. 420) mit Phenylisocyanat in Kalilauge und Eindampfen des (mit Salzsäure ausgefällten) Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HERZOG, H. 34, 527). — Krystalle. F: $191\text{--}192^\circ$ (unkorr.).

4. **Aminoderivate des 5-Butyl-hydantoins** $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (Bd. XXIV, S. 302).

3-Phenyl-5-[β -bensamino-butyl]-hydantoin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Behandeln von N⁶-Benzoyl-dl-lysin (Bd. IX, S. 267) mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung und Eindunsten der (nicht rein erhaltenen) ϵ -Benzamino- α -[ω -phenyl-ureido]-n-capronsäure mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 42, 845). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 156° .

3-Phenyl-5-[β -(ω -phenyl-ureido)-butyl]-hydantoin $C_{20}H_{23}O_5N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot HC \begin{array}{l} \text{---} NH \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \end{array} > CO.$

a) Sterisch dem d-Lysin entsprechende Form. B. Beim Behandeln von d-Lysin (Bd. IV, S. 435) mit Phenylisocyanat in Kalilauge und Eindampfen des (mit Salzsäure ausgefallten) Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HERZOG, H. 34, 525). — Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 196° (korr.) (E. FISCHER, WEIGERT, C. 1902 I, 985; B. 35, 3778).

b) Sterisch dem dl-Lysin entsprechende Form. B. Beim Behandeln von dl-Lysin mit Phenylisocyanat in Kalilauge und ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen des (mit Schwefelsäure ausgefallten) Reaktionsprodukts mit 30%iger Salzsäure (F., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser. Ziemlich schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure.

5. Aminoderivat des 3.6-Dioxo-2.5-dibutyl-piperazins $C_{11}H_{21}O_2N_4$ (Bd. XXIV, S. 308).

3.6-Dioxo-2.5-bis-[β -amino-butyl]-piperazin, Inaktives Lysinanhidrid $C_{11}H_{21}O_2N_4 = HN < \begin{array}{c} CO \cdot CH([CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2) \\ CH([CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \end{array} > NH$. B. Beim Erhitzen von dl-Lysinmethylester (Bd. IV, S. 437) im Rohr auf 100° (E. FISCHER, SUZUKI, C. 1905 I, 354; B. 38, 4181). — Zähflüssig. Nicht rein erhalten. — $C_{11}H_{21}O_2N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 270° (Zers.; korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. — Pikrat $C_{11}H_{21}O_2N_4 + 2C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Prismen oder Platten (aus Wasser). F: ca. 230° (Zers.; korr.). Leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich leicht in warmem Methanol und Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Aminoderivate des 2.5-Dioxo- Δ^2 -imidazolins $C_5H_7O_2N_4$ (Bd. XXIV, S. 312).

ω -Methyl- ω -[1-methyl-2.5-dioxo- Δ^2 -imidazoliny]- (4)]-allophansäure, Theobromursäure $C_7H_9O_5N_4 =$
 $HO_2C \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C \begin{array}{l} \text{---} N \\ \text{OC} \cdot N(CH_3) \end{array} > CO.$ Zur Konstitution vgl.

BILTZ, B. 67 [1934], 1857. — B. Aus ω -Methyl- ω -[1-methyl-2.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -imidazoliny]- (4)]-allophansäure-chlorid (Bd. XXIV, S. 18) beim Behandeln mit kaltem Wasser (E. FISCHER, FRANK, B. 30, 2607; B., B. 67, 1861). — Nadeln oder Prismen (aus lauwarmem Wasser oder Aceton). F: 181° (korr.; Zers.); ziemlich löslich in siedendem Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther (F., F.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung nicht (F., F.). Wird von konz. Jodwasserstoffsäure + Phosphoniumjodid zu Hydrotheobromursäureanhydrid $OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO > N \cdot CH_3(?)$ (Syst. No. 4171) reduziert (F., F.). Beim Erwärmen der wäBr. Lösung auf dem Wasserbad entsteht das methylparabansäure Salz des Methylharnstoffs (Bd. XXIV, S. 453) (F., F.).

Theobromursäure-methylester $C_8H_{11}O_5N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_2O_2N_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Theobromursäure mit methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, FRANK, B. 30, 2608). Beim Behandeln von ω -Methyl- ω -[1-methyl-2.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -imidazoliny]- (4)]-allophansäure-chlorid (Bd. XXIV, S. 18) mit Methanol (F., F.). — Krystalle. F: 199–200° (korr.). Löst sich bei 14° in 95 Tln., bei Siedetemperatur in 20 Tln. Methanol.

Theobromursäure-äthylester $C_9H_{13}O_5N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_2O_2N_2 \cdot CH_3$. B. Analog dem Methylester (s. o.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212° (korr.) (E. FISCHER, FRANK, B. 30, 2608). Löst sich bei 16° in 310 Tln., bei Siedetemperatur in 20–22 Tln. Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur Theobromursäure neben geringen Mengen Carbonyl-bis-methylharnstoff¹⁾ (Bd. IV, S. 67). Gibt bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure + Phosphoniumjodid Hydrotheobromursäureanhydrid $OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO > N \cdot CH_3(?)$ (Syst. No. 4171).

¹⁾ Ist in Bd. IV, S. 67 mit der symmetrischen Formel $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ von E. FISCHER beschrieben. Nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird von BILTZ (B. 67, 1858) die unsymmetrische Formel $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ bevorzugt.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. *Aminoderivate des 2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidins* $C_4H_4O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 312).

5-Amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Derivate.

5-Amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Amino-uracil $C_4H_4O_2N_2 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 463.

5-Dimethylamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Dimethylamino-uracil $C_6H_8O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-uracil mit Dimethylamin im Rohr auf 150° (WHEELER, MERRIAM, *Am.* **32**, 355). — Platten (aus Wasser). F: ca. 297° (Zers.).

6-Amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Derivate.

6-Amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 4-Amino-uracil $C_4H_4O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 469.

1.3-Dimethyl-6-amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-uracil $C_6H_8O_2N_2 = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ ist desmotrop mit 1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-4-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 471.

6-Amino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin, 4-Amino-2-thio-uracil $C_4H_4ON_2S = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ ist desmotrop mit 6-Oxo-4-imino-2-thion-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 476.

5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Derivate.

5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. 5.6-Diamino-2.4-dioxy-pyrimidin $C_4H_4O_2N_4 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})=\text{N} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **4.5-Diamino-uracil**. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidins (Bd. XXIV, S. 509) mit wäßr. Schwefelammonium-Lösung (TRAUBE, *B.* **33**, 1382). Beim Behandeln von 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin mit Zink oder Eisen und 20%iger Schwefelsäure unter Kühlung (MERCK, D.R.P. 161493; *C.* **1905** II, 182; *Frdl.* **8**, 1137). Beim Kochen von 4.5-Bis-acet-amino-uracil (S. 484) mit 50%iger Natronlauge oder Kalilauge (BAYER & Co., D.R.P. 144761; *C.* **1903** II, 859; *Frdl.* **7**, 681). — Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (T.). — Wird durch Luft zu einer rotbraunen Verbindung oxydiert (T.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung beim Erwärmen (T.). Liefert beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge 8-Thio-harnsäure (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 142468; *C.* **1903** II, 80; *Frdl.* **7**, 668). — $2C_4H_4O_2N_4 + H_2SO_4 + 1,5H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (T.).

A. Funktionelle Derivate des 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidins.

5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin bzw. 2.5.6-Triamino-4-oxypyrimidin (2.5.6-Triamino-pyrimidon-(4)) $C_4H_4ON_6 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{NH}$ bzw. $H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})=\text{N} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{NH}_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 6-Oxo-2.4-diimino-5-oximino-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 509) mit Schwefelammonium-Lösung (TRAUBE, *B.* **33**, 1377). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Schwefelammonium-Lösung) (T.). — Färbt sich in wäßr. Lösung an der Luft violett (T.). Liefert bei längerem Erhitzen mit 2 Mol Benzaldehyd auf 180° 7-Benzyl-6-oxo-2-imino-8-phenyl-tetrahydropurin (Syst. No. 4142) (T., NITHAACK, *B.* **39**, 235). Das Sulfat gibt beim Behandeln mit Diacetyl in Wasser bei 70° die Verbindung $HN \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Syst. No. 4139) (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3965). Beim Kochen mit Natriumformiat und 90%iger Ameisensäure entsteht Guanin (Syst. No. 4136) (T.). — Physiologische Wirkung: STEUDEL, *H.* **32**, 289. — $C_4H_4ON_6 + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (T.).

5.6-Diamino-4-oxo-2-cyanimino-tetrahydropyrimidin bzw. **5.6-Diamino-2-cyanamino-4-oxy-pyrimidin** (**5.6-Diamino-2-cyanamino-pyrimidon-(4)**)

$C_5H_6ON_4 = H_2N \cdot C \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{array} \text{C} : \text{N} \cdot \text{CN}$ bzw. $H_2N \cdot C \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH})=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man behandelt 4-Oxy-6-amino-2-cyanamino-pyrimidin mit salpetriger Säure und reduziert das entstandene Alloxan-imid-(4)-cyanimid-(2)-oxim-(5) (Bd. XXIV, S. 509) in saurer oder alkal. Lösung (MERCK, D. R. P. 162336; *C.* 1905 II, 798; *Frdl.* 8, 1145). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Oxydiert sich in Lösung unter Rotfärbung. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. Beim Kochen mit 90%iger Ameisensäure entsteht Guanin (Syst. No. 4136). — Die Salze mit Mineralsäuren, Ameisensäure und Essigsäure bilden gelbe Kristalle.

5.6-Diamino-2.4-diimino-tetrahydropyrimidin $C_4H_6N_6 =$

$H_2N \cdot C \begin{array}{c} \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{array} \text{C} : \text{NH}$ ist desmotrop mit Tetraaminopyrimidin, S. 423.

1-Methyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, **3-Methyl-4.5-diamino-uracil** $C_5H_6O_2N_4 = H_2N \cdot C \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-dioxo-6-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin durch Reduktion mit Zinkstaub und 20%iger Schwefelsäure bei 20–30° (MERCK, D. R. P. 161493; *C.* 1905 II, 182; *Frdl.* 8, 1137), mit warmer verdünnter Schwefelammonium-Lösung (TRAUBE, *B.* 33, 3048) oder durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Blei-Kathode (MERCK, D. R. P. 166267; *C.* 1906 I, 618; *Frdl.* 8, 1139). — Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Säuren und Alkaliläugen (T.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung bei schwachem Erwärmen (T.). Die Lösungen in Säuren färben sich an der Luft langsam rot (T.). Liefert beim Erwärmen mit Diacetyl in wäßrig-alkoholischer Essigsäure die Verbindung $\text{HN} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} : \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Syst. No. 4139); analog verläuft die Reaktion mit β, γ, δ -Trioxo-pentan und mit Brenztraubensäure (SACHS, MEYERHEIM, *B.* 41, 3958). Gibt beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 160–170° 1-Methyl-6-amino-5-oxalamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (S. 484) (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* 1909 II, 1182; *Frdl.* 9, 1010).

3-Methyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, **1-Methyl-4.5-diamino-uracil** $C_5H_6O_2N_4 = H_2N \cdot C \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-5.6-diamino-2-methoxy-pyrimidon-(4) (S. 506) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (ENGELMANN, *B.* 42, 181). — Wurde nicht isoliert. — Das salzsaure Salz liefert beim Erwärmen mit Natriumformiat und Ameisensäure auf dem Wasserbad 1-Methyl-4-amino-5-formamino-uracil (S. 483).

1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, **1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil** $C_7H_{10}O_2N_4 = H_2N \cdot C \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 514) mit warmer Schwefelammonium-Lösung (TRAUBE, *B.* 33, 3053) oder mit Zinkstaub und 20%iger Schwefelsäure bei 20–30° (MERCK, D. R. P. 161493; *C.* 1905 II, 182; *Frdl.* 8, 1137). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 209°; leicht löslich in Wasser (T.). — Liefert beim Behandeln mit seleniger Säure in essigsaurer Lösung die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} = \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} = \text{N} \end{array} \text{Se}$ (Syst. No. 4698) (SACHS, MEYERHEIM, *B.* 41, 3964). Gibt bei der Umsetzung mit Diacetyl in Essigsäure + Alkohol die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} : \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Syst. No. 4139); analog verlaufen die Umsetzungen mit β, γ, δ -Trioxo-pentan, Brenztraubensäure und Mesoxalsäure (S., M.). Liefert beim Kochen mit Ameisensäure 1.3-Dimethyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (S. 483) (T.). Beim Erhitzen mit Cyanessigsäure auf 120–130° entsteht 1.3-Dimethyl-6-amino-5-cyanacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (S. 484) (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* 1909 II, 1182; *Frdl.* 9, 1010).

1.3-Diäthyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Diäthyl-4.5-diamino-uracil $C_8H_{14}O_2N_4 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Diäthyl-2.6-dioxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 515) mit gelbem Schwefelammonium (SCARLAT, *C.* 1904 II, 1497). — Gelbliche Krystalle. — Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure 1.3-Diäthyl-4-amino-5-formamino-uracil (s. u.).

6-Amino-5-benzalamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin $C_{11}H_{11}ON_5 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C:NH$ ist desmotrop mit 5-Benzalamino-barbitursäure-diimid-(2.4), S. 495.

1-Methyl-6-amino-5-salicylalamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (3-Methyl-4-amino-5-salicylamino-uracil) $C_{12}H_{12}O_3N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ ist desmotrop mit 1-Methyl-5-salicylalamino-barbitursäure-imid-(6), S. 495.

6-Amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. 6-Amino-5-formamino-2.4-dioxy-pyrimidin $C_6H_6O_3N_4 = OHC \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw.

$OHC \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})=\text{N} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. desmotrope Formen, **4-Amino-5-formamino-uracil**. *B.* Beim Kochen von 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin oder dessen schwefelsaurem Salz mit wasserfreier Ameisensäure bzw. Natriumformiat und 90%iger Ameisensäure (TRAUBE, *B.* 33, 1383, 3044). — Krystalle mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus Wasser). — Natriumsalz. Nadeln (aus wenig Wasser). Geht durch Erhitzen auf 220° in die Natriumverbindung des Xanthins über.

1-Methyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-formamino-uracil $C_8H_8O_3N_4 = OHC \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-4.5-diamino-uracil mit Ameisensäure (TRAUBE, *B.* 33, 3049). — Nadelbüschel (aus Wasser). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien und konz. Säuren. — Das Natriumsalz wandelt sich beim Erhitzen auf 220° in das Natriumsalz des 3-Methyl-xanthins um.

3-Methyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1-Methyl-4-amino-5-formamino-uracil $C_8H_8O_3N_4 = OHC \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 1-Methyl-4.5-diamino-uracil mit Natriumformiat und Ameisensäure auf dem Wasserbad (ENGELMANN, *B.* 42, 181). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300°. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Gibt ein krystallinisches Mononatriumsalz, das beim Erhitzen auf 230–240° 1-Methyl-xanthin liefert.

1.3-Dimethyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-formamino-uracil $C_7H_{10}O_3N_4 = OHC \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin mit Ameisensäure (TRAUBE, *B.* 33, 3053). Aus 6-Amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin oder aus 1-Methyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin durch Einw. von Methyljodid und Natronlauge bei 30–40° oder von Methylchlorid und Natronlauge im Autoklaven bei Zimmertemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 148 208; *C.* 1904 I, 618; *Frdl.* 7, 682). — Nadeln (aus Wasser). F: 252°; leicht löslich in heißem Wasser (T.). — Geht in Theophyllin (Syst. No. 4136) über beim Erhitzen auf 250–260° (T.) oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, alkoh. Kalilauge oder Kaliumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (B. & Co., D. R. P. 138 444; *C.* 1903 I, 370; *Frdl.* 7, 680). Beim Kochen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung entsteht Kaffein (Syst. No. 4136) (T.).

1.3-Diäthyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Diäthyl-4-amino-5-formamino-uracil $C_8H_{14}O_3N_4 = OHC \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1.3-Diäthyl-4.5-diamino-uracil mit wasserfreier Ameisensäure (SCARLAT, *C.* 1904 II, 1497). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°. — Beim Schmelzen entsteht 1.3-Diäthyl-xanthin (Syst. No. 4136). — Liefert beim Kochen mit Äthyljodid und 2 Mol Natriumäthylat-Lösung 1.3.7-Triäthyl-xanthin (Syst. No. 4136).

1-Methyl-6-amino-5-chloracetamino-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-chloracetamino-uracil $C_7H_5O_3N_4Cl =$

$CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{NH} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-4,5-diamino-uracil mit Chloressigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 209729; *C.* 1909 I, 1952; *Frdl.* 9, 1008). — Krystalle. *F.*: 225°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalilaugen.

1,3-Dimethyl-6-amino-5-chloracetamino-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1,8-Dimethyl-4-amino-5-chloracetamino-uracil $C_9H_{11}O_3N_4Cl =$

$CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{NH} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1,3-Dimethyl-5,6-diamino-uracil mit Chloressigsäure auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 206454; *C.* 1909 I, 806; *Frdl.* 9, 1007). — Krystalle. *F.*: 210°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Ammoniak. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme.

5,6-Bis-acetamino-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. 5,6-Bis-acetamino-2,4-dioxy-pyrimidin $C_8H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH} \cdot CO \cdot CH_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \text{NH} > CO$ bzw.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{C}(\text{NH} \cdot CO \cdot CH_3) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} \text{NH} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen, **4,5-Bis-acetamino-uracil**. Hat nach BILTZ, SCHMIDT, *A.* 431 [1923], 72 die Konstitution $HN \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot OH$. — *B.* Bei 15-stdg. Kochen von Harnsäure mit Acetanhydrid und Pyridin, neben 8-Methyl-xanthin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 126797; *C.* 1902 I, 80; *Frdl.* 6, 1185). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 300° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (BOE. & S.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung nach längerem Kochen (BOE. & S.). Spaltet bei vorsichtiger Einw. von Alkalilaugen eine Acetylgruppe ab (BOE. & S.; vgl. BL., SCH., *A.* 431, 75), bei stärkerer Einw. von Alkalien entsteht 4,5-Diamino-uracil (BAYER & Co., D. R. P. 144761; *C.* 1903 II, 859; *Frdl.* 7, 681). — Gibt beim Eindampfen mit konz. Salzsäure die Murexid-Reaktion (BOE. & S.).

1-Methyl-6-amino-5-oxalamino-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-oxalamino-uracil $C_7H_5O_5N_4 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{NH} > CO$ bzw.

desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-4,5-diamino-uracil mit Oxalsäure auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* 1909 II, 1182; *Frdl.* 9, 1010). — Nadeln mit 1 H_2O . — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung beim Erwärmen. Beim Eindampfen mit 2 Mol Natronlauge und Erhitzen des Rückstandes auf 150—260° entsteht 3-Methyl-xanthin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 4173). — Beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure entsteht ein purpurrotes Produkt.

1-Methyl-6-amino-5-cyanacetamino-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-cyanacetamino-uracil $C_8H_7O_3N_5 = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{NH} > CO$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-4,5-diamino-uracil mit Cyanessigsäure auf 120—130° unter vermindertem Druck (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* 1909 II, 1182; *Frdl.* 9, 1010). — Nadeln. — Beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge entsteht 3-Methyl-xanthin-essigsäure-(8) (Syst. No. 4173).

1,3-Dimethyl-6-amino-5-cyanacetamino-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1,8-Dimethyl-4-amino-5-cyanacetamino-uracil $C_9H_{11}O_3N_5 =$

$NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{NH} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-uracil mit Cyanessigsäure auf 120—130° unter vermindertem Druck (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* 1909 II, 1182; *Frdl.* 9, 1010). — Nadeln (aus Wasser). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Beim Eindampfen mit Natronlauge entsteht 1,3-Dimethyl-xanthin-essigsäure-(8) (Syst. No. 4173). — Gibt beim Eindampfen mit Salpetersäure ein rotes Produkt.

6-Amino-5-succinamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin bzw. 2,6-Diamino-5-succinamino-4-oxo-pyrimidin (2,6-Diamino-5-succinamino-pyrimidon-(4))

$C_8H_{11}O_4N_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot NH$ bzw.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim

Erhitzen von 2.5.6-Triamino-4-oxy-pyrimidin mit Bernsteinsäure auf 170—180° unter vermindertem Druck (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* 1909 II, 1182; *Frdl.* 9, 1010). — Gelbliche Nadeln (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Beim Eindampfen mit 2 Mol Natronlauge und Erhitzen des Rückstandes auf 250° bis 260° entsteht Xanthin-imid-(2)-[β -propionsäure]-(8) (Syst. No. 4173). — Liefert beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad ein rotes Produkt.

1-Methyl-6-amino-5-succinamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-succinamino-uracil $C_9H_{12}O_5N_4 =$
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin mit Bernsteinsäure auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* 1909 II, 1182; *Frdl.* 9, 1010). — Nadeln mit 1 H_2O . — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Beim Eindampfen mit 2 Mol Natronlauge und Erhitzen des Rückstandes auf 150—260° entsteht 3-Methyl-xanthin-[β -propionsäure]-(8) (Syst. No. 4173). — Liefert beim Abrauchen mit konz. Salpetersäure ein rotes Produkt.

6-Amino-5-carbäthoxyamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. 6-Amino-5-carbäthoxyamino-2.4-dioxy-pyrimidin $C_7H_{10}O_4N_4 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen, **4-Amino-5-carbäthoxyamino-uracil**. *B.* Aus 4.5-Diamino-uracil und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (TRAUBE, *B.* 33, 3045). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Chloroform. — Natriumsalz. Krystallinischer Niederschlag. Geht durch Erhitzen auf 180—190° in harnsaures Natrium über.

1-Methyl-6-amino-5-carbäthoxyamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-carbäthoxyamino-uracil $C_8H_{11}O_4N_4 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-4.5-diamino-uracil und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (TRAUBE, *B.* 33, 3051). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Essigsäure; leicht löslich in Alkalien und starken Mineralsäuren. — Geht bei 230—240° in 3-Methyl-harnsäure über.

1.3-Dimethyl-6-amino-5-carbäthoxyamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-carbäthoxyamino-uracil $C_9H_{14}O_4N_4 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (TRAUBE, *B.* 33, 3055). — Prismen (aus Alkohol). F: 206—207°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht 1.3-Dimethyl-harnsäure.

1.3-Dimethyl-6-amino-5-[β -chlor- α -oxy-propionylamino]-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-[β -chlor-lactylamino]-uracil $C_9H_{13}O_4N_4Cl =$
 $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil mit β -Chlor-milchsäure in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 206454; *C.* 1909 I, 806; *Frdl.* 9, 1007). — Krystalle (aus Wasser). F: 215°. Schwer löslich in Alkohol und Ammoniak. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme.

1-Methyl-6-amino-5-anilinoacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-phenylglycylamino-uracil $C_{13}H_{15}O_3N_5 =$
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-4-amino-5-chloracetamino-uracil und Anilin bei 50° (BAYER & Co., D. R. P. 209729; *C.* 1909 I, 1952; *Frdl.* 9, 1008). — F: 275°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in heißem Wasser.

1.3-Dimethyl-6-amino-5-anilinoacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-glycylamino-uracil $C_8H_{13}O_3N_5 =$
 $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-4-amino-5-chloracetamino-uracil mit 30%igem Ammoniak im Autoklaven

auf 50° (BAYER & Co., D. R. P. 209729; *C.* 1909 I, 1952; *Frdl.* 9, 1008). — Weißes Pulver. F: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Eindampfen mit 30%iger Natronlauge auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-8-aminomethyl-xanthin (B. & Co., D. R. P. 209728; *C.* 1909 I, 1952; *Frdl.* 9, 1009).

1.3-Dimethyl-6-amino-5-dimethylaminoacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-[dimethylglycyl-amino]-uracil $C_{10}H_{11}O_2N_5 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4-amino-5-chloracetamino-uracil und Dimethylamin (BAYER & Co., D. R. P. 209728; *C.* 1909 I, 1952; *Frdl.* 9, 1009). — Krystalle. F: 222°. Leicht löslich in Wasser, verd. Alkalilaugen und Säuren. — Liefert beim Eindampfen mit 35%iger Natronlauge auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-8-dimethylaminomethyl-xanthin.

1.3-Dimethyl-6-amino-5-piperidinoacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-[pentamethylen-glycyl]-amino]-uracil $C_{13}H_{21}O_2N_5 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \text{---} \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4-amino-5-chloracetamino-uracil und Piperidin bei Zimmertemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 209729; *C.* 1909 I, 1952; *Frdl.* 9, 1008). — Prismen (aus Wasser). F: 98°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Alkalien.

1.3-Dimethyl-6-amino-5-[α-oxy-β-dimethylamino-propionylamino]-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-[dimethylisoseryl-amino]-uracil $C_{11}H_{19}O_4N_5 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4-amino-5-[β-chlor-lactylamino]-uracil und 50%iger Dimethylamin-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 209729; *C.* 1909 I, 1952; *Frdl.* 9, 1008). — Krystalle. F: 228°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in Alkalilaugen.

B. Schwefelanalogen des 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidins und Derivate.

5.6-Diamino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin bzw. 5.6-Diamino-4-oxy-2-mercapto-pyrimidin $C_4H_6ON_4S = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot NH \end{smallmatrix} > CS$ bzw.

$H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(OH)=N \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot SH$ bzw. weitere desmotrope Formen, **4.5-Diamino-2-thio-uracil**. *B.* Durch Reduktion des Ammoniumsalzes des 2-Thio-alloxan-imid-(4)-oxims-(5) (Bd. XXIV, S. 516) mit siedender Schwefelammonium-Lösung (TRAUBE, A. 331, 74). — Gelblichbraune Prismen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; ziemlich leicht in heißem Ammoniak, sehr leicht in Alkalien. — Reduziert kalte ammoniakalische Silber-Lösung und siedende alkalische Blei-Lösung. — Hydrochlorid. Prismen. — Sulfat. Nadeln. — Nitrat. Nadeln. — Formiat. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ameisensäure.

5.6-Diamino-4-imino-2-thion-tetrahydropyrimidin bzw. 4.5.6-Triamino-2-mercapto-pyrimidin (4.5.6-Triamino-thiopyrimidon-(2)) $C_4H_7N_5S = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(:NH) \cdot NH \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot N \end{smallmatrix} > CS$ bzw. $H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH_2):N \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot N \end{smallmatrix} > C \cdot SH$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 2-Thio-alloxan-diimid-(4.6)-oxim-(5) (Bd. XXIV, S. 516) mit Schwefelammonium-Lösung (TRAUBE, A. 331, 82). — Gelbliche Prismen mit 0,5 H₂O (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen, sehr schwer in Ammoniak. — Reduziert sehr leicht ammoniakalische Silber-Lösung. — Hydrochlorid. Tafeln. — Sulfat. Nadeln. Schwer löslich. — Nitrat. Nadeln.

1-Methyl-5.6-diamino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4.5-diamino-2-thio-uracil $C_5H_8ON_4S = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CS$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-2-thio-alloxan-imid-(6)-oxim-(5) mit Schwefelammonium (TRAUBE, WINTER, Ar. 244, 16). — Bläugelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in siedendem Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Reduziert kalte ammoniakalische Silber-Lösung.

6-Amino-5-formamino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin bzw. 6-Amino-5-formamino-4-oxy-2-mercapto-pyrimidin $C_5H_8O_2N_4S = OHC \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{C}(NH_2) \cdot NH \end{smallmatrix} > CS$

bezw. $\text{OHC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})=\text{N} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{SH}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Amino-5-formamino-2-thio-uracil**. *B.* Beim Kochen von 4.5-Diamino-2-thio-uracil mit Ameisensäure (D: 1,12) (TRAUBE, A. 331, 75). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in wäbr. Ammoniak. — Beim Erhitzen der Natriumverbindung auf 250—255° entsteht 6-Oxy-2-mercapto-purin. — $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Fast farbloses Krystallpulver.

6-Amino-5-formamino-4-imino-2-thion-tetrahydropyrimidin bezw. **4.6-Diamino-5-formamino-2-mercapto-pyrimidin (4.6-Diamino-5-formamino-thiopyrimidon-(3))** $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_4\text{S} = \text{OHC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ bezw.

$\text{OHC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{SH}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 4.5.6-Triamino-2-mercapto-pyrimidin mit Ameisensäure (D: 1,12) (TRAUBE, A. 331, 83). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Löslich in Alkalilaugen. — Beim Erhitzen der Kaliumverbindung auf 230° entsteht 6-Amino-2-mercapto-purin (Syst. No. 4136). — Kaliumsalz. Krystalle mit 1 H_2O .

1-Methyl-6-amino-5-formamino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-4-amino-5-formamino-2-thio-uracil $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4\text{S} = \text{OHC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CS}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-4.5-diamino-2-thio-uracil mit Ameisensäure (TRAUBE, WINTER, Ar. 244, 17). — Nadeln (aus Natronlauge mit Essigsäure gefällt). Sehr schwer löslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen auf 250° 3-Methyl-6-oxo-2-thion-1.2.3.6-tetrahydro-purin (Syst. No. 4136).

2. Aminoderivat des 4.5-Dioxo-tetrahydropyrimidins $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ (Bd. XXIV, S. 324).

2-Amino-4.5-dioxo-tetrahydropyrimidin $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 = \text{OC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{NH}_2$ ist desmotrop mit 4.5-Dioxo-2-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 463.

3. Aminoderivate des 2.6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidins $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ (Bd. XXIV, S. 342).

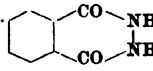
5-Amino-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 5-Amino-4-methyl-uracil $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-5-imino-4-methyl-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 478.

5-[2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5-amino)-4-methyl-uracil, Alloxan-[2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5-imid)-(5)] $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_6 = \text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-4-methyl-uracil mit Alloxan in Wasser auf dem Wasserbad (SLIMMER, STIEGLITZ, Am. 31, 671). — Dunkelroter Niederschlag.

c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2\text{N}_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$.

1. Aminoderivate des 1.4-Dioxo-tetrahydrophthalazins $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ (Bd. XXIV, S. 371).

6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin, N,N'-(4-Amino-phthalyl)-hydrazin (6-Amino-1.4-dioxy-phthalazin) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, s.  nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N,N'-(4-Nitro-phthalyl)-hydrazin (Bd. XXIV, S. 373) beim Lösen in wäbr. Ammoniak und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf ca. 60° erwärmte Lösung (CURTIUS, HOESCH, J. pr. [2] 76, 318). Aus 4-Nitro-phthalsäure-diäthylester beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 130—140° (C., H.). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Ist bei 305°

noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Leicht löslich in heißen verdünnten Säuren; löslich in Alkalilauge mit hellbrauner Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° 3-Amino-benzoesäure. Bei längerem Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid erhält man 2-Acetyl-6-acetamino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin. — $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbe Nadeln. Hält beim Erhitzen auf 150° $\frac{1}{2}$ Mol Wasser fest. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Bräunlicher Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines hellgrünen Salzes. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Fleischfarbener Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

2-Äthyl-6-amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. B. Aus dem bei 150° getrockneten Natriumsalz des 6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazins beim Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 130—140° (CURTIUS, HOESCH, *J. pr.* [2] 76, 323). — Gelbe Flocken (aus Wasser). Beginnt bei ca. 155° zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in siedendem Äther und Benzol.

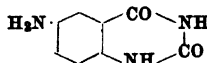
2-Acetyl-6-acetamino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus 6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (CURTIUS, HOESCH, *J. pr.* [2] 76, 324). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

2-Carbäthoxy-6-carbäthoxyamino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin, [6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin]-2.N'-bis-carbonsäureäthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2 =$
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. B. Aus dem bei 150° getrockneten Natriumsalz des 6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazins beim Erhitzen mit 2 Mol Chlorameisensäure-äthylester auf 150° (CURTIUS, HOESCH, *J. pr.* [2] 76, 325). — Gelbliche Blättchen (aus Äther). Beginnt bei 100° zu sintern und ist bei 148—150° völlig geschmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform.

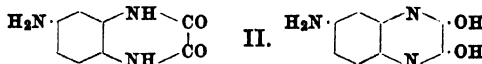
2. Aminoderivat des 2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolins $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (Bd. XXIV, S. 373).

6-Amino-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (6-Amino-2.4-dioxy-chinazolin) $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Aus 6-Nitro-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (Bd. XXIV, S. 379) bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B. 2*, 416). — Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.



3. Aminoderivate des 2.3-Dioxo-tetrahydrochinoxalins $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (Bd. XXIV, S. 380).

6-Amino-2.3-dioxo-tetrahydrochinoxalin bzw. **6-Amino-2.3-dioxy-I. chinoxalin** $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, Formel I bzw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 2.4-Dinitro-oxanilsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (GALLINEK, D. R. P. 77348; *Frdl.* 4, 1151). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Sublimiert oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilauge. — Die Lösungen der Salze werden beim Zusatz von Ferrichlorid blau. — Hydrochlorid. Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser.



1-Phenyl-6-amino-2.3-dioxo-tetrahydrochinoxalin $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{matrix}$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 1-Phenyl-6-nitro-2.3-dioxo-tetrahydrochinoxalin (Bd. XXIV, S. 382) beim Kochen mit Natriumsulfid und wenig Wasser (REISSERT, GOLL, *B. 38*, 98). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin. Leicht löslich in Säuren und in Alkalilauge; löslich in heißer Soda-Lösung. — $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Farblos. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_{14}H_8O_2N_2(CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus 1-Phenyl-6-amino-2,3-dioxo-tetrahydrochinoxalin beim Behandeln mit Acetanhydrid (REISSERT, GOLL, B. 88, 99). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren, löslich in Alkaliläugen. — Natriumsalz. Nadeln. Löslich in Wasser.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_9H_8O_2N_2$.

1. Aminoderivate des 5-Phenyl-hydantoin $C_9H_8O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 384).

5-Amino-5-phenyl-hydantoin $C_9H_8O_2N_2 = \begin{matrix} (H_2N)(C_6H_5)C \cdot NH \\ | \\ OC \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Aus 5-Brom-5-phenyl-hydantoin bei Einw. von alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (GABRIEL, A. 350, 120). — Nadeln oder Tafeln (aus Essigester). Schmilzt oberhalb 285° unter Aufschäumen nach vorangehender Dunkelfärbung. Löslich in siedendem Alkohol und Essigester, sehr schwer löslich in heißem Benzol, unlöslich in Äther. Löslich in Säuren, Alkaliläugen, Soda-Lösung und Ammoniak. — Liefert beim Kochen mit Wasser 5-Oxy-5-phenyl-hydantoin. — $C_9H_8O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 199 – 200° . Ziemlich schwer löslich.

5-Anilino-5-phenyl-hydantoin $C_{15}H_{13}O_2N_2 = \begin{matrix} (C_6H_5 \cdot NH)(C_6H_5)C \cdot NH \\ | \\ OC \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Aus 5-Brom-5-phenyl-hydantoin beim Erwärmen mit 2 Tln. Anilin auf dem Wasserbad (GABRIEL, A. 350, 121). — Nadeln. F: 295 – 300° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in Alkaliläugen.

2.4.2'.5'-Tetraoxo-5.4'-diphenyl-diimidazolidyl-(1.4'), Diphenylisocallitursäure, „Diphenylhydantil“ $C_{18}H_{14}O_4N_4 = HN \begin{matrix} CO \cdot N \text{---} (C_6H_5)C \cdot NH \\ | \quad | \\ CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \quad OC \cdot NH \end{matrix} > CO$. B. Aus 5-Phenyl-hydantoin beim Behandeln mit 2 Mol alkoh. Kalilauge oder aus dem Kaliumsalz des 5-Phenyl-hydantoin beim Erwärmen mit Alkohol (PINNER, B. 21, 2324; A. 350, 135; vgl. GABRIEL, A. 350, 133). Aus 5-Phenyl-hydantoin beim Erhitzen mit $\frac{1}{2}$ Mol Brom in Eisessig auf 100° , beim Erwärmen mit 5-Brom-5-phenyl-hydantoin in Eisessig auf dem Wasserbad sowie bei der Kondensation mit 5-Oxy-5-phenyl-hydantoin unter verschiedenen Bedingungen (G., A. 350, 125, 127). Aus 5-Oxy-5-phenyl-hydantoin beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (G., A. 350, 128). — Tafeln. F: 336 – 338° (Zers.) (G.). Unlöslich in Wasser und Alkohol (P.) sowie in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (G.). Leicht löslich in Alkaliläugen (G.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 165° Benzoylameisensäure und α -Amino-phenyleisigsäure (G.). Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht daneben auch 5-Phenyl-hydantoin (G.). Beim Behandeln mit Methyljodid in siedender wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge erhält man Dimethyldiphenylhydantil (s. u.) (G.). Bei Einw. von Acetanhydrid entsteht ein Diacetylderivat $C_{22}H_{18}O_6N_4$ (Prismen; zersetzt sich bei ca. 290° ; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Alkaliläugen) (P., SPILKER, B. 22, 698). — Kaliumsalz. Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol (P.).

3.1'-Dimethyl-2.4.2'.5'-tetraoxo-5.4'-diphenyl-diimidazolidyl-(1.4'), „Dimethyldiphenylhydantil“ $C_{20}H_{18}O_4N_4 = CH_3 \cdot N \begin{matrix} CO \cdot N \text{---} (C_6H_5)C \text{---} NH \\ | \quad | \\ CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \quad OC \cdot N(CH_3) \end{matrix} > CO$. B. Aus Diphenylhydantil (s. o.) beim Kochen mit Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (GABRIEL, A. 350, 130). Aus 3-Methyl-5-phenyl-hydantoin beim Erhitzen mit ca. $\frac{1}{2}$ Mol Brom in Eisessig auf 100° (G.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Beginnt bei etwa 310° teilweise zu sublimieren und ist bei ca. 330° geschmolzen. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in kalten Alkaliläugen. — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge auf dem Wasserbad Benzoylameisensäure und 3-Methyl-5-phenyl-hydantoin.

3.1'-Diäthyl-2.4.2'.5'-tetraoxo-5.4'-diphenyl-diimidazolidyl-(1.4'), „Diäthyldiphenylhydantil“ $C_{22}H_{22}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot N \begin{matrix} CO \cdot N \text{---} (C_6H_5)C \text{---} NH \\ | \quad | \\ CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \quad OC \cdot N(C_2H_5) \end{matrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. PINNER, A. 350, 135. — B. Aus 3-Äthyl-5-phenyl-hydantoin bei Einw. von verd. Alkaliläugen (PINNER, B. 21, 2325). Aus Diphenylhydantil beim Erhitzen mit Äthylbromid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (P., B. 21, 2326). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). Zersetzt sich oberhalb 300° , ohne zu schmelzen; unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem

Isoamylalkohol (P., B. 21, 2326). — Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser im Rohr auf dem Wasserbad Äthylamin, Benzoylameisensäure und α -[ω -Äthyl-ureido]-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 471) (P., A. 350, 137).

2. *Aminoderivate des 2.4-Dioxo-7-methyl-tetrahydrochinazolins* $C_9H_9O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 385).

x-Amino-2.4-dioxo-7-methyl-tetrahydrochinazolin (x-Amino-2.4-dioxy-7-methyl-chinasolin) $C_9H_9O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen.

B. Aus x-Nitro-2.4-dioxo-7-methyl-tetrahydrochinazolin (Bd. XXIV, S. 386) beim Kochen mit Zinn und Salzsäure (NIEMENTOWSKI, J. pr. [2] 51, 513). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 308° (unter Schwärzung). Sehr schwer löslich in siedendem Isoamylalkohol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

x.x-Diamino-2.4-dioxo-7-methyl-tetrahydrochinazolin (x.x-Diamino-2.4-dioxy-7-methyl-chinasolin) $C_9H_9O_2N_4 = (H_2N)_2C_6H(CH_3) \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen.

B. Aus x.x-Dinitro-2.4-dioxo-7-methyl-tetrahydrochinazolin (Bd. XXIV, S. 386) beim Kochen mit Zinn und verd. Salzsäure (NIEMENTOWSKI, J. pr. [2] 51, 515). — Nadeln (aus verd. Ammoniak). F: 333°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Isoamylalkohol. — Wäßrig-ammoniakalische Lösungen scheiden an der Luft violette Flocken aus.

Diacetylderivat $C_{11}H_9O_4N_4 = C_9H_9O_2N_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus x.x-Diamino-2.4-dioxo-7-methyl-tetrahydrochinazolin bei Einw. von Acetanhydrid (NIEMENTOWSKI, J. pr. [2] 51, 516). — Ist bei 345° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

3. *Aminoderivat des 5- β -Phenäthyl-hydantoins* $C_{11}H_{11}O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 389).

2.4.2'.5'-Tetraoxo-5.4'-bis-[α , β -dibrom- β -phenyl-äthyl]-diimidasolidyl-(1.4'), „Distyrylhydantil-tetrabromid“ $C_{11}H_9O_4N_4Br_4 =$

$HN \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot C_6H_5 \end{matrix} (C_6H_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}) \cdot C \cdot NH \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{matrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. PINNER, A. 350,

139. — B. Aus Distyrylhydantil (s. u.) beim Behandeln mit Brom in siedendem Chloroform (P., SPILKER, B. 22, 693). — Krystalle. F: 250° (Zers.) (P., Sp.). Sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, anscheinend unter Zersetzung (P., Sp.).

d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

1. *Aminoderivat eines 5.6-Dioxo-4-methyl-2-phenyl-tetrahydro-pyrimidins* $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

6-Oxo-5-imino-4-methyl-2-[x-amino-phenyl]-tetrahydropyrimidin bzw. 6-Oxy-5-amino-4-methyl-2-[x-amino-phenyl]-pyrimidin (5-Amino-4-methyl-2-[x-amino-phenyl]-pyrimidon-(6)) $C_{11}H_{11}ON_4 = HN : C \begin{matrix} \text{CH}(CH_3) \cdot N \\ \text{CO} \text{---} NH \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

bzw. $H_2N \cdot C \begin{matrix} \text{C}(CH_3) \cdot N \\ \text{C}(OH) : N \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6) bei Einw. von Salpeterschwefelsäure und Reduktion der entstandenen Verbindung $C_{11}H_{10}O_4N_4(?)$ (Bd. XXIV, S. 183) durch Erwärmen mit 50%iger Jodwasserstoffsäure (PINNER, B. 20, 2364). — Goldglänzende Nadeln. Schwärzt sich bei 210° und schmilzt bei 232–240° unter Zersetzung. Löslich in Natronlauge. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 215–218°. — $C_{11}H_{11}ON_4 + 2HI$. Gelbe Prismen. — Perjodid. Braune Blättchen. Zersetzt sich bei 170–171°. — $C_{11}H_{11}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht beim Erhitzen.

2. *Aminoderivate des 5-Styryl-hydantoins* $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 402).

2.4.2'.5'-Tetraoxo-5.4'-distyryl-diimidasolidyl-(1.4'), Distyryliscallitursäure, „Distyrylhydantil“ $C_{11}H_{10}O_4N_4 = HN \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot C_6H_5 \end{matrix} (C_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}) \cdot C \cdot NH \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{matrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. PINNER, A. 350, 139. — B. Aus 5-Styryl-hydantoin beim Kochen

mit alkoh. Kalilauge (P., SPILKER, *B.* **22**, 688). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 300° (P., Sp.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig; leicht löslich in Alkalilaugen (P., Sp.).

3.1'-Diäthyl-2.4.2'.5'-tetraoxo-5.4'-distyryl-diimidazolidyl-(1.4), „Diäthyl-distyrylhydantil“ $C_{26}H_{26}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot N \begin{array}{c} \text{CO} \cdot N \text{-----} (C_6H_5 \cdot CH : CH) C \text{-----} NH \\ \text{CO} \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \quad \quad \quad OC \cdot N(C_2H_5) \end{array} \text{CO}.$

B. Aus Distyrylhydantil (S. 490) beim Erhitzen mit Äthylbromid in wäBrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (PINNER, SPILKER, *B.* **22**, 689). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig oder Isoamylalkohol). F: 280°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Isoamylalkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100° Äthylamin und β -Benzoyl-propionsäure.

e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

5.5'-Diamino-indigo $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5'-Dinitro-indigo (Bd. XXIV, S. 429) beim Behandeln mit Zink in siedendem Eisessig und Einwirkenlassen von Luft auf die Reaktions-Lösung (BAEYER, *B.* **12**, 1317). Aus 5.5'-Bis-acetamino-indigo (s. u.) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (FRIEDLAENDER, FRITSCH, *M.* **24**, 11). — Tiefdunkelblaue, nach dem Trocknen fast schwarzviolette Flocken (B.). Verkohlt beim Erhitzen (B.). Sehr leicht löslich in Eisessig mit blauer Farbe, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform (B.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (B.; FR., FR.). — Zersetzt sich an der Luft (B.; FR., FR.). — Die salzsaure Lösung wird bei Zusatz von Natriumnitrit rot (B.; FR., FR.). — Hydrochlorid. Amorphe, blaue Flocken. Leicht löslich in Wasser; beim Aufbewahren der wäBr. Lösung tritt Zersetzung ein (FR., FR.). Absorptionsspektrum in wäBr. Lösung: EDER, *M.* **24**, 13. — Sulfat. Unlöslich in Wasser (FR., FR.).

5.5'-Bis-dimethylamino-indigo $C_{20}H_{20}O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 < \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} > C = C < \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} > C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-[4-Dimethylamino-phenyl]-glycins beim Schmelzen mit Natriumamid und Behandeln des wäBr. Auszuges mit Luft (FREUND, WIRSING, *B.* **40**, 205). — Grüne Flocken. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Isoamylalkohol und Toluol, ziemlich leicht löslich mit grüner Farbe in Chloroform, Aceton, Benzol, Nitrobenzol und Essigester. Löslich in konz. Schwefelsäure und in verd. Säuren mit blauer Farbe. — Färbt Wolle aus essigsaurer Lösung oder aus der $Na_2S_2O_4$ -Küpe grün. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Violette Nadeln.

5.5'-Bis-acetamino-indigo $C_{20}H_{16}O_4N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 < \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} > C = C < \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} > C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [6-Nitro-3-acetamino- α -oxy-benzyl]-aceton (Bd. XIV, S. 238) beim Erwärmen mit Barytwasser (FRIEDLAENDER, FRITSCH, *M.* **24**, 10). — Dunkelblaue Flocken. Sublimiert beim Erhitzen unter starker Verkohlungs; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (FR., FR.). Lichtabsorption: EDER, *M.* **24**, 17. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (FR., FR.). Gibt, auf der Faser erzeugt, eine blaue Färbung (FR., FR.).

6.6'-Diamino-indigo $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.6'-Dinitro-indigo (Bd. XXIV, S. 429) bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure und Oxydation des Reaktionsprodukts an der Luft (SCHWARZ, *M.* **26**, 1262). — Löst sich in Essigsäure mit grüner Farbe.

3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

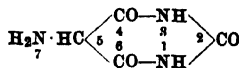
1. *Aminoderivat des 2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidins (Isobarbitursäure)* $C_4H_4O_3N_2$ (Bd. XXIV, S. 462).

6-Amino-2,4-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin $C_4H_4O_2N_4$ =

$$\text{HN}:\text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$$
 ist desmotrop mit 5,6-Diamino-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 481.

2. Aminoderivate des 2,4,6-Trioxo-hexahydropyrimidins (Barbitursäure) $C_4H_4O_3N_2$ (Bd. XXIV, S. 467).

5-Amino-barbitursäure, N,N'-Aminomalonyl-harnstoff, Uramil (Murexan) $C_4H_5O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Die eingetragenen Ziffern beziehen sich auf die vom Namen „Uramil“ abgeleiteten Namen.



B. Durch Reduktion von 5-Nitro-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 474) mit konz. Jodwasserstoffsäure (BAEYER, A. 127, 223). Aus 5-Isonitroso-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 506) bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung oder bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure (BAEY., A. 127, 210) oder Zinnchlorür (PELLIZZARI, G. 17, 258). Aus Alloxan-phenylhydrazon-(5) (Bd. XXIV, S. 509) durch Reduktion mit überschüssigem Zinn und konz. Salzsäure in der Siedehitze (KÜHLING, B. 31, 1973). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Dialursäure (S. 85) im geschlossenen Gefäß (PILOTY, FINCKE, A. 333, 71). Neben 7-Brom-uramil (S. 501) aus 4-Thio-uramil (S. 502) bei der Einw. von Brom in wäßr. Lösung unter Kühlung (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, M. 16, 728). Aus Murexid (S. 499) beim Kochen mit Wasser (MÖHLAU, LITTEr, J. pr. [2] 73, 457; Mö., B. 37, 2686) oder Kalilauge (WÖHLER, LIEBIG, A. 26, 327; vgl. BEILSTEIN, A. 107, 190; PROUT, A. ch. [2] 11, 49; KODWEISS, Ann. Phys. 19 [1830], 17), beim Behandeln mit warmer Salzsäure oder Schwefelsäure (Wö., L., A. 26, 327; vgl. BEI., A. 107, 182; PR., F., A. 333, 87; vgl. BEI., A. 107, 183, 190). Aus Thionursäure (S. 501) bezw. deren Ammoniumsalz beim Kochen mit Wasser bezw. verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (Wö., L., A. 26, 269, 274; BAEY., A. 127, 210). Neben Alloxan (Bd. XXIV, S. 500) beim Kochen von Alloxantin (Syst. No. 4172) mit Ammoniumchlorid-Lösung (Wö., L., A. 26, 310). — Darst. Man erhitzt 100 g 5-Nitro-barbitursäure mit 600 cm³ konz. Salzsäure auf dem Wasserbad, fügt innerhalb 30 Min. 250 g feinverteiltes Zinn und 400 cm³ Salzsäure zu, erhitzt weiter bis zum Verschwinden der gelben Farbe, fügt 3 l konz. Salzsäure zu und erhitzt so lange, bis der weiße Niederschlag in Lösung gegangen ist (Organic Syntheses, Vol. XII [New York 1932], S. 84). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in siedendem Wasser; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, kalter verdünnter Kalilauge und Ammoniak (Wö., L.; MATIGNON, A. ch. [6] 28, 306; Kü.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 380 kcal/Mol (MAT., A. ch. [6] 28, 307). Wärmetönung beim Lösen in Kalilauge: MAT. — Uramil färbt sich an der Luft, namentlich im feuchten Zustand rot (WEI., N.; Kü.). Gibt bei der Oxydation mit Luft in siedendem wäßrigem Ammoniak oder mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd in wäßriger oder ammoniakalischer Lösung in der Siedehitze sowie beim Behandeln mit alkalischer Hypochlorit-Lösung Murexid (Wö., L., A. 26, 324; BEI., A. 107, 178; PR., F., A. 333, 87). Eine wäßr. Lösung von Dikaliumuramil liefert beim Schütteln mit einer ätherischen Jod-Lösung purpursaures Kalium (PR., F., A. 333, 29). Bei der Oxydation mit Permanganat in Kalilauge unter Eiskühlung entsteht eine Kaliumverbindung, die vielleicht mit dem sauren Kaliumsalz der Oxonsäure (Bd. XXIV, S. 451) identisch ist (PR., F., A. 333, 87; vgl. BILTZ, ROBL, B. 53 [1920], 1969). Uramil gibt beim Behandeln mit konz. Salpetersäure Alloxan (Wö., L., A. 26, 284, 314). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 5–7° entsteht Hydrouracil (Bd. XXIV, S. 262) (TAFEL, REINDL, B. 34, 3290). Uramil gibt beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 85° 7-Brom-uramil (MULDER, B. 14, 1060). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Hydourilsäure (Syst. No. 4171) (Wö., L., A. 26, 314; vgl. PR., F., A. 333, 83). Liefert bei längerem Kochen mit starker Alkalilauge Harnstoff, Aminomalonsäure, Ureidomalonsäure und Pseudoharnsäure (PR., F., A. 333, 77). Das Dikaliumsalz liefert bei der Einw. von Methyljodid 1,3-Dimethyl-uramil (PR., F., A. 333, 74). Uramil gibt beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat 7-Acetyl-uramil (PR., F., A. 333, 85). Beim Kochen mit einer konz. Kaliumcyanat-Lösung entsteht Pseudoharnsäure (S. 496) (BAE., A. 127, 4). Eine Mischung aus gleichen Teilen Uramil und Harnstoff liefert beim Erhitzen auf 180° das Ammoniumsalz der Pseudoharnsäure (GRIMAUx, Bl. [2] 31, 535). Liefert bei 48-stdg. Schütteln mit Methylsenföl in 1n-Kalilauge bei Zimmertemperatur 9-Methyl-8-thio-pseudoharnsäure; reagiert analog mit anderen Senfölen (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 120437; C. 1901 I, 1219; Frdl. 6, 1180). Bei der Einw. von Alloxan und verd. Kalilauge entsteht purpursaures Kalium (SLIMMER, STIEGLITZ, Am. 31, 678). Uramil liefert mit Alloxan und Ammoniak Murexid (Wö., L., A. 26, 324; PR., F., A. 333, 36); reagiert analog mit 1,3-Dimethyl-alloxan unter Bildung von 1'3'-dimethyl-purpursauem Ammonium (SL., St.).

Salze: PILOTY, FINCKE, A. 333, 72. — $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. — $\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. Blättchen. — $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbe Nadeln; das Krystallwasser entweicht bei 150° unter Blaurotfärbung des Salzes. Färbt sich im feuchten Zustand an der Luft rot. Leicht löslich in Wasser. — $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3)_2$. — $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich.

A. Funktionelle Derivate der 5-Amino-barbitursäure.

1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxogruppen entstanden sind.

5-Amino-barbitursäure-imid-(2), N.N'-Aminomalonyl-guanidin bezw. 2.5-Diamino-4.6-dioxy-pyrimidin $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{NH}$ bezw.

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{NH}_2$ bezw. desmotrope Formen, Divicin. B. Aus N.N'-Isonitrosomalonyl-guanidin (Bd. XXIV, S. 509) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung oder aus seinem Ammoniumsalz beim Eintragen in eine siedende Lösung von Ammoniumdisulfid und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Säuren (TRAUBE, B. 26, 2556). Aus Vicin (Syst. No. 4753 E) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (RITTHAUSEN, B. 9, 302; J. pr. [2] 24, 211; 59, 484; LEVENE, SENIOR, J. biol. Chem. 25 [1916], 607). — Prismen (aus Wasser). Löst sich in 100 Tln. siedendem und in 300–350 Tln. kaltem Wasser; leicht löslich in 10⁰/₀iger kalter Kalilauge (R., J. pr. [2] 59, 484). — Divicin und seine Salze färben sich beim Aufbewahren oder in Lösung rot (Tr.; vgl. R., J. pr. [2] 59, 483). Wird von konz. Salpetersäure, Chlor, Brom oder Jod zu N.N'-Oxalyl-guanidin oxydiert (Tr.). Divicin und seine Salze reduzieren ammoniakalische und salpetersaure Silber-Lösungen sowie Quecksilberchlorid-Lösung (Tr.; R., J. pr. [2] 24, 214; 59, 484). Gibt beim Kochen mit konz. Kaliumcyanat-Lösung Imidopseudoharnsäure (S. 497) (Tr.). Die siedende ammoniakalische Lösung wird beim Einleiten von Luft oder beim Kochen mit Quecksilberoxyd rotviolett; auf Zusatz von Kalilauge geht die Färbung in Dunkelblau über (Tr.). — $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln, die nicht ohne Zersetzung entwässert werden können. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Tr.). — $2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Tr.; vgl. R., J. pr. [2] 24, 213). — $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4 + \text{HNO}_3$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (R., J. pr. [2] 24, 215).

5-Amino-barbitursäure-imid-(4) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \text{—} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ ist desmotrop mit 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 481.

5-Amino-barbitursäure-diimid-(2.4) $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_6 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \text{—} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{NH}$ ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, S. 481.

5-Amino-barbitursäure-triimid $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_6 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{NH}$ ist desmotrop mit Tetraaminopyrimidin, S. 423.

2. Derivate der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Veränderung der NH- oder NH₂-Gruppen bezw. dieser und der Oxogruppen.

a) N-Derivate der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen und isocyclischen Oxy-Verbindungen.

1-Methyl-5-amino-barbitursäure, 1-Methyl-uramil $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{—} \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bezw. desmotrope Formen. B. Aus Methylalloxan (Bd. XXIV, S. 510) bei mehrstündigem Erwärmen mit konz. Ammoniumsulfid-Lösung auf 80° , Lösen des Reaktionsprodukts in konz. Salzsäure und kurzem Erwärmen der in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, CLEMM, B. 30, 3091). — Blättchen (aus Wasser), die sich im feuchten Zustand rötlich färben. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad 1-Methyl-pseudoharnsäure (S. 497).

5-Methylamino-barbitursäure, 7-Methyl-uramil $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bezw. desmotrope Formen. B. Aus Alloxan beim Erwärmen mit einer neutralen wäßrigen Lösung von Methylaminsulfid auf $70\text{—}75^\circ$ und Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlorwasserstoff in der Kälte (E. FISCHER, B. 30, 561; SLIMMER, STIEGLITZ, Am. 31, 674). Aus Alloxantin (Syst. No. 4172) durch Einw. einer mit Kohlendioxyd

gesättigten Lösung aus gleichen Teilen Methylamin und Eisessig in wäBr. Lösung bei 80° und Einengen der angesäuerten Reaktions-Lösung (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 64; vgl. SL., *St.*, *Am.* **31**, 674). — Nadeln. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumcyanat-Lösung auf dem Wasserbad 7-Methyl-pseudoharnsäure (F.). Gibt bei der Umsetzung mit Alloxan in wäBr. Ammoniak anscheinend Murexid (SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 674; vgl. MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 450).

1.3-Dimethyl-5-amino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-uramil $C_6H_8O_3N_3 = H_2N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(CH_3) \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-5-nitro-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 475) (TECHOW, *B.* **27**, 3086). Aus 1.3-Dimethyl-violursäure (Bd. XXIV, S. 513) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (T., *B.* **27**, 3084). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Dikaliumsalz des Uramils (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 74). Aus dem Ammoniumsalz der 1.3-Dimethyl-thionursäure (S. 501) beim Aufbewahren in rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur (T., *B.* **27**, 3087). — *Darst.* aus Kaffein; E. FISCHER, *ACH.* *B.* **28**, 2475 Anm. 1. — Nadeln oder Krystallflocken, die sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch rot färben (T.). *F.*: ca. 200° (Zers.) (T.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; leicht löslich in kalten verdünnten Säuren (T.). — Reduziert Silbernitrat-Lösung und FEHLINGSche Lösung (T.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Amalinsäure (Syst. No. 4172) (T.). Zersetzt sich beim Lösen in Alkalilauge (T.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Kaliumcyanat-Lösung auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure (T.). Gibt mit Alloxan in Gegenwart von Ammoniumcarbonat in warmem Wasser das Ammoniumsalz der 1.3-Dimethyl-purpursäure (S. 500) (SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 668). — $2C_6H_8O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (T.).

1.3-Dimethyl-5-methylamino-barbitursäure, 1.3.7-Trimethyl-uramil $C_7H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(CH_3) \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus neutralem schwefligsaurem Methylamin und Dimethylalloxan (Bd. XXIV, S. 511) in wäBr. Lösung beim Erwärmen auf 65–70°, Lösen des entstandenen, nicht näher beschriebenen trimethylthionursäuren Methylamins in rauchender Salzsäure und Aufbewahren der bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung (E. FISCHER, *B.* **30**, 565). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in siedendem Alkohol; sehr leicht in verd. Salzsäure und verd. Alkaliläugen. — Färbt sich beim Erhitzen oder in feuchtem Zustand sowie in wäBr. Lösung an der Luft rot. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkalilauge tritt Zersetzung ein. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanat-Lösung auf dem Wasserbad 1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure (S. 498).

5-Äthylamino-barbitursäure, 7-Äthyl-uramil $C_6H_9O_3N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Alloxantin (Syst. No. 4172) und Äthylamin analog 7-Methyl-uramil (S. 493) (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 64). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (P., F.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft rot (P., F.). Bei der Einw. von Alloxan in Gegenwart von Ammoniumcarbonat in wäBr. Lösung bei 80° entsteht Murexid (S. 499) (P., F.; MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 450, 460, 462; vgl. SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 676).

1.3-Diäthyl-5-amino-barbitursäure, 1.3-Diäthyl-uramil $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_2H_5) \\ CO \cdot N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Diäthyl-violursäure (Bd. XXIV, S. 514) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid bei –20° (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1821). — Schuppen. *F.*: ca. 200° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol in der Kälte. — Die Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in wäBr. Lösung auf dem Wasserbad 1.3-Diäthyl-pseudoharnsäure.

1.3-Diphenyl-5-amino-barbitursäure, 1.3-Diphenyl-uramil $C_{16}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6H_5) \\ CO \cdot N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-violursäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,94) bei –15° (WHITELEY, *Soc.* **91**, 1340). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 97°. — Zersetzt sich an der Luft unter Rotfärbung. Bei der Einw. von Kaliumcyanat-Lösung entsteht 1.3-Diphenyl-pseudoharnsäure.

5 - Benzylamino - barbitursäure, 7 - Benzyl - uramil $C_{11}H_{11}O_3N_3 =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Alloxantin und salzsauerm Benzylamin in siedender wäBriger Lösung (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 478). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 280°. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. — Liefert bei längerem Kochen mit Natronlauge Benzylamin. — $Na_2C_{11}H_9O_3N_3$. Prismen.

5 - β - Phenäthylamino - barbitursäure, 7 - β - Phenäthyl - uramil $C_{12}H_{13}O_3N_3 =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Alloxantin und salzsauerm β -Phenyl-äthylamin in siedender wäBriger Lösung (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 479). — Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig. Leicht löslich in Soda-Lösung und Natronlauge, löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge β -Phenyl-äthylamin und Dialursäure (S. 85).

b) N-Derivate der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Kuppelung mit isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen.

5 - Benzalamino-barbitursäure-diimid-(2.4) bzw. 2.6-Diamino-5-benzalamino-4-oxy-pyrimidin (2.6-Diamino-5-benzalamino-pyrimidon-(4)) $C_{11}H_{11}ON_5 =$

$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot HC < \begin{smallmatrix} C : NH \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > C : NH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C < \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ C(OH) = N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Oxo-2-imino-5.6-diamino-tetrahydropyrimidin und Benzaldehyd in heißer wäBriger Lösung (TRAUBE, NITACK, *B.* **39**, 235). — Gelbe Nadeln. F: 276° (Zers.). — Wird von Säuren leicht gespalten. Geht beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° in 7(oder 9)-Benzyl-8-phenyl-guanin (Syst. No. 4142) über.

1-Methyl-5-benzalamino-barbitursäure-imid-(6) bzw. 3-Methyl-4-amino-

5-benzalamino-uracil $C_{12}H_{13}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \text{---} NH \\ C : NH \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw.

$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C < \begin{smallmatrix} CO \text{---} NH \\ C(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-dioxo-5.6-diamino-tetrahydropyrimidin in siedender verdünnter Essigsäure durch Einw. von 1 Mol Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Alkohol (TRAUBE, NITACK, *B.* **39**, 228). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 274° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol in der Kälte. — Hinterläßt beim Eindampfen mit Salpetersäure einen purpurroten Rückstand. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Hitze. Wird von siedendem Wasser langsam, von Mineralsäuren rasch in die Komponenten gespalten. Geht beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° in 3-Methyl-7(oder 9)-benzyl-8-phenyl-xanthin (Syst. No. 4142) über.

1.3-Dimethyl-5-benzalamino-barbitursäure-imid-(4) bzw. 1.3-Dimethyl-

4-amino-5-benzalamino-uracil $C_{13}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot HC < \begin{smallmatrix} C : NH \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$

bzw. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C < \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N(CH_3) \\ CO \text{---} N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-2.4-dioxo-5.6-diamino-tetrahydropyrimidin beim Erwärmen mit 1 Mol Benzaldehyd in alkoh. Lösung (TRAUBE, NITACK, *B.* **39**, 232). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in siedendem Alkohol 1.3-Dimethyl-8-phenyl-xanthin (Syst. No. 4142). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Wird von Säuren und heißem Wasser in die Komponenten zerlegt. Liefert beim Zusammenschmelzen mit 1 Mol Benzaldehyd 1.3-Dimethyl-7(oder 9)-benzyl-8-phenyl-xanthin.

1-Methyl-5-salicylalamino-barbitursäure-imid-(6) bzw. 3-Methyl-4-amino-

5-salicylalamino-uracil $C_{13}H_{13}O_3N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \text{---} NH \\ C : NH \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw.

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C < \begin{smallmatrix} CO \text{---} NH \\ C(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-dioxo-5.6-diamino-tetrahydropyrimidin und 1 Mol Salicylaldehyd in heißer verdünnter Essigsäure (TRAUBE, NITACK, *B.* **39**, 229). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

1.3-Dimethyl-5-salicylalamino-barbitursäure-imid-(4) bzw. 1.3-Dimethyl-

4-amino-5-salicylalamino-uracil $C_{13}H_{14}O_3N_4 =$
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot HC < \begin{smallmatrix} C : NH \\ CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C < \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N(CH_3) \\ CO \text{---} N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$
 bzw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-2.4-dioxo-5.6-diamino-tetrahydropyr-

imidin und 1 Mol Salicylaldehyd in alkoh. Lösung (TRAUBE, NITACK, *B.* 39, 233). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 242°. Läßt sich leicht in die Komponenten zerlegen.

c) N-Derivat der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Kuppelung mit Essigsäure.

5 - Acetamino - barbitursäure, 7 - Acetyl - uramil $C_8H_8O_4N_3 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Uramil beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (PILOTY, FINCKH, *A.* 333, 85). — Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Wird durch Kochen mit Wasser, rascher durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren verseift. — $NH_4C_8H_8O_4N_3$. Nadeln. Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft rosa. — $KC_8H_8O_4N_3$. Prismen.

d) N-Derivate der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Kuppelung mit Kohlensäure.

5 - Ureido - barbitursäure, Pseudoharnsäure

$C_6H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ Formen. Die eingetragenen Ziffern beziehen sich auf die vom Namen „Pseudoharnsäure“ abgeleiteten Namen. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Uramil beim Kochen mit konz. Kaliumcyanat-Lösung (BAEYER, *A.* 127, 4), das Ammoniumsalz aus Uramil und Harnstoff beim Erhitzen auf 180° (GRIMAU, *Bl.* [2] 31, 535). Beim Abdunsten einer Lösung von Isoharnsäure in sehr verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (MATTIGNON, *A. ch.* [6] 28, 378). — Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge (BAE.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 455,2 kcal/Mol (MA., *A. ch.* [6] 28, 373). Wärmetönung beim Lösen in Kalilauge: MA. — Pseudoharnsäure liefert bei der Oxydation mit Brom oder Salpetersäure Alloxan und Harnstoff (BAE.), bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Alloxansäure (PILOTY, FINCKH, *A.* 333, 92). Liefert beim Kochen mit Bleidioxyd in Wasser Oxalursäure, Oxalsäure, Harnstoff und Kohlendioxyd (BAE.). Reduziert beim Erwärmen Quecksilberoxyd (AULD, *Soc.* 91, 1046). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° Xanthinin (S. 501) (GR.). Beim Erhitzen mit Oxalsäure bis auf 185° (E. FISCHER, ACH, *B.* 28, 2474) oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (F., *B.* 30, 560; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 94283; C. 1898 I, 229; *Frdl.* 4, 1257) entsteht Harnsäure (Syst. No. 4156). — $NH_4C_6H_8O_4N_4 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln (BAE.). — $NaC_6H_8O_4N_4 + 4H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; sehr leicht löslich in Natronlauge (BAE.). — $KC_6H_8O_4N_4 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser); die oberhalb 140° ihr Krystallwasser abgeben (BAE.; MA.). — $Ba(C_6H_8O_4N_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln oder Prismen (BAE.; MA.). — $Hg(C_6H_8O_4N_4)_2$ (AULD, *Soc.* 91, 1046).

5 - [ω -Äthyl-ureido]-barbitursäure, 9-Äthyl-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_4N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Uramil in 1 n-Kalilauge bei allmählichem Versetzen mit Äthylisocyanat unter Kühlung (ARMSTRONG, *B.* 33, 2309). — Nadeln (aus Wasser), die sich beim Erhitzen oder Liegenlassen an der Luft rötlich färben. Löslich in 750 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) 9-Äthyl-harnsäure. — $KC_7H_{10}O_4N_4$. Nadeln (aus Wasser).

5 - [ω -Phenyl-ureido]-barbitursäure, 9-Phenyl-pseudoharnsäure $C_{11}H_{10}O_4N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Uramil in 1 n-Kalilauge bei allmählichem Versetzen mit Phenylisocyanat in der Kälte (E. FISCHER, *B.* 33, 1703). — Mikroskopische Spieße mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in kalter Alkalilauge. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 9-Phenyl-harnsäure.

N.N'-Dibarbituryl-harnstoff $C_8H_8O_4N_6 = OC(NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO)_2$. *B.* Aus Alloxantin (Syst. No. 4172) und Harnstoff beim Kochen in starker Salzsäure (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] 73, 480). — Lanzenförmige Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform; leicht löslich in Soda-Lösung und Alkalilauge.

5-Cyanamino-barbitursäure, Isoharnsäure $C_6H_8O_4N_4 = NC \cdot NH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Tl. Cyanamid und 2 Tln. Alloxantin beim Kochen in

wäßr. Lösung (MULDER, *B.* 6, 1236; vgl. E. FISCHER, TÜLLNER, *B.* 35, 2564). — Pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (M.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 460,6 kcal/Mol (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 376). — Eine Lösung von Isoharnsäure in Kaliumcarbonat-Lösung reduziert Silber-Lösung (M.). Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in Harnsäure über (F., T.). Beim Verdunsten einer Lösung von Isoharnsäure in verd. Kalilauge entsteht Pseudoharnsäure (MA.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelammonium-Lösung im geschlossenen Gefäß auf ca. 100° oder mit Natriumsulfid-Lösung auf dem Wasserbad γ -Thiopseudoharnsäure (s. u.) (F., T.; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 141974; C. 1903 II, 79; *Frdl.* 7, 668).

5 - Thioureido - barbitursäure, 8 - Thio - pseudoharnsäure, „ γ -Thiopseudoharnsäure“ $C_5H_5O_3N_4S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.*

Die Salze entstehen aus Isoharnsäure bei 5-stündigem Erhitzen mit Schwefelammonium-Lösung im geschlossenen Gefäß auf ca. 100° sowie beim Erwärmen mit Natriumsulfid-Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, TÜLLNER, *B.* 35, 2565; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 141974; C. 1903 II, 79; *Frdl.* 7, 668). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen (F., T.). — Liefert beim Aufbewahren in wäßr. Lösung oder beim Kochen mit Mineralsäuren Thioxanthin (Syst. No. 4156) (F., T.; B. & S.). — $NH_4C_5H_5O_3N_4S$. Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 255° (F., T.; B. & S.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (F., T.). — $NaC_5H_5O_3N_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (F., T.; B. & S.). — $Ba(C_5H_5O_3N_4S)_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). Beginnt von 109° an sich zu zersetzen (F., T.). Löslich in heißem Wasser. — $Pt(C_5H_5O_3N_4S)_2 (?) + H_2O$. Hellgelbe Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Alkalilagen (F., T.).

5 - [ω -Methyl - thioureido] - barbitursäure, 9 - Methyl - 8 - thio - pseudoharnsäure $C_6H_5O_3N_4S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Uramil und Methylsenföhl durch 48-stündiges Schütteln in 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 120437; C. 1901 I, 1219; *Frdl.* 6, 1180). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit 5%iger Salzsäure 9-Methyl-thioharnsäure.

5 - [ω -Phenyl - thioureido] - barbitursäure, 9 - Phenyl - 8 - thio - pseudoharnsäure $C_{11}H_{10}O_3N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus Uramil und Phenylsenföhl (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 120437; C. 1901 I, 1219; *Frdl.* 6, 1180). — Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit rauchender Salzsäure 9-Phenyl-thioharnsäure.

5 - Ureido - barbitursäure - imid-(2), Pseudoharnsäure-imid-(2), „Imidopseudoharnsäure“ $C_5H_7O_3N_5 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus *N,N'*-Aminomalonyl-guanidin (S. 493) beim Kochen mit konz. Kaliumcyanat-Lösung (TRAUBE, *B.* 26, 2558). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 135° (T.). Leicht löslich in heißem Wasser (T.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° 6.8-Dioxo-2-imino-1.2.3.6.7.8-hexahydro-purin (E. FISCHER, *B.* 30, 570).

1 - Methyl - 5 - ureido - barbitursäure, 1 - Methyl - pseudoharnsäure $C_6H_5O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus gleichen Teilen 1-Methyl-uramil und Kaliumcyanat in 3 Tln. Wasser auf dem Wasserbad (E. FISCHER, CLEMM, *B.* 30, 3091). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 200° rot und schmilzt gegen 220° unter weiterer Zersetzung. Löst sich in ungefähr 35 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 1-Methyl-harnsäure.

1.3-Dimethyl-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot N(CH_3) \\ CO \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil und konz. Kaliumcyanat-Lösung auf dem Wasserbad (TECHOW, *B.* 27, 3088). — Krystalle (aus Wasser). Rötet sich bei 100° und schmilzt unter weiterer Zersetzung bei ca. 210° (T.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (T.). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Dimethylalloxan und Harnstoff (T.). Reduziert Silber-Lösung (T.). Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 170° 1.3-Dimethyl-harnsäure und Desoxyamalinsäure (Syst. No. 4171) (E. FISCHER, ACH, *B.* 28, 2475), beim Erhitzen

mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (Fr., B. 30, 560) oder beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (Fr., A.) 1.3-Dimethyl-harnsäure. — $\text{KC}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (T.). — $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Hellgrüner Niederschlag (T.).

5-[α -Methyl-ureido]-barbitursäure, 7-Methyl-pseudoharnsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 7-Methyl-uramil und Kaliumcyanat analog der vorangehenden Verbindung (E. FISCHER, B. 30, 562). — Krystallpulver mit 1 H_2O (aus Wasser). Löst sich in 23 Tln. heißem Wasser. — Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure 7-Methyl-harnsäure.

1.3-Dimethyl-5-[α -methyl-ureido]-barbitursäure, 1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$. B. Aus 1.3.7-Trimethyl-uramil und Kaliumcyanat-Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, B. 30, 566). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 195° (Zers.); bei langsamem Erhitzen entsteht unter teilweiser Verflüssigung ein Produkt, das bei 300° noch nicht geschmolzen ist. Löst sich in ca. 4 Tln. heißem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Siedehitze. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.3.7-Trimethyl-harnsäure.

1.3-Diäthyl-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Diäthyl-pseudoharnsäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1.3-Diäthyl-uramil und Kaliumcyanat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (SEMBRITZKI, B. 30, 1823). — Prismen, Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 196° (korr.; Zers.). Löst sich in ca. 18 Tln. siedendem Wasser und ca. 13 Tln. heißem Alkohol; ziemlich leicht löslich in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.3-Diäthyl-harnsäure.

1.3-Diphenyl-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Diphenyl-pseudoharnsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1.3-Diphenyl-uramil und Kaliumcyanat-Lösung auf dem Wasserbad (WHITELEY, Soc. 91, 1341). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigester. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.3-Diphenyl-harnsäure und N.N'-Diphenyl-harnstoff.

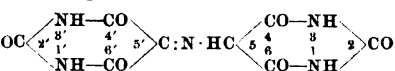
e) N-Derivate der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Kuppelung mit isocyclischen Oxy-aminen.

7.7'-p-Phenylen-di-uramil, N.N'-Dibarbituryl-p-phenyldiamin $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO})_2$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus Dialursäure (S. 85) und p-Phenyldiamin beim Kochen in wäbr. Lösung (MÖHLAU, LITTER, J. pr. [2] 73, 483). — Rhomben (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Soda-Lösung und Natronlauge, löslich in siedender verdünnter Salzsäure. — Beim Einleiten von Luft in die ammoniakalische Lösung entsteht N.N'-Bis-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-p-phenyldiamin (Bd. XXIV, S. 505).

7.7'-p-Toluylen-di-uramil, N.N'-Dibarbituryl-p-toluyldiamin $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO})_2$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus Alloxantin und salzsaurem p-Toluyldiamin (Bd. XIII, S. 144) beim Kochen in wäbr. Lösung (MÖHLAU, LITTER, J. pr. [2] 73, 486). — Krystalle (aus Salzsäure). Schmilzt nicht unterhalb 300° . Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Soda-Lösung, Alkalilaugen und konz. Salzsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in heißer verdünnter Schwefelsäure eine in blauen Flocken ausfallende, unlösliche Verbindung.

N.N'-Dibarbituryl-benzidin $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6 = \left[-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO} \right]_2$. B. Aus Alloxantin und salzsaurem Benzidin beim Kochen in wäbr. Lösung (MÖHLAU, LITTER, J. pr. [2] 73, 486). — Amorph. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in warmen Alkalilaugen. — $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_6$. Farblose Nadeln.

f) N-Derivate der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Kuppelung mit heterocyclischen Verbindungen.

Alloxan-barbiturylimid-(5), 5-Barbiturylimino-barbitursäure, Purpursäure $C_8H_6O_6N_5$,  s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Die eingetragenen Ziffern beziehen sich auf die vom Namen „Purpursäure“ abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution der Purpursäure und ihrer Salze vgl. SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 662; PILOTY, *A.* **333**, 53; MÖHLAU, *B.* **37**, 2686; M., LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 449, 455; HARTLEY, *Soc.* **87**, 1794, 1819.

B. Entsteht in Form ihres Ammoniumsalzes (Murexid) bezw. Kaliumsalzes: Bei aufeinanderfolgender Einw. von Salpetersäure und Ammoniak auf heiße wäßrige Harnsäure-Lösung (PROUT, *A. ch.* [2] **11**, 48; vgl. KODWEISS, *Ann. Phys.* **19** [1830], 12; WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 321; *Gm.* **2**, 323). Beim Erwärmen von Alloxan (Bd. XXIV, S. 500) mit alkoh. Ammoniak auf 78° (HARTLEY, *Soc.* **87**, 1794). Aus Alloxan und dialursäurem Ammonium in Wasser in Gegenwart von Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat bei 80° (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 28). Aus Uramil (S. 492) bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd in siedendem Wasser, mit Luft oder mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (W., LIE., *A.* **26**, 324; BEILSTEIN, *A.* **107**, 178; P., F., *A.* **333**, 87). Aus Uramil bei der Einw. von Alloxan und Ammoniak (W., LIE., *A.* **26**, 324; P., F., *A.* **333**, 36) oder von Alloxan und Kalilauge (SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 678). Beim Schütteln von Dikaliumuramil mit äther. Jod-Lösung (P., F., *A.* **333**, 29). Aus 7-Äthyl-uramil (S. 494) und Alloxan in Gegenwart von Ammoniumcarbonat in warmer wäßriger Lösung (P., F., *A.* **333**, 66; MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 450, 460, 462; vgl. SL., Sr., *Am.* **31**, 676). Bei der Einw. von trockenem Ammoniak auf gepulvertes Alloxantin (Syst. No. 4172) bei 100° (GMEIN, *Gm.* **2**, 319, 326). Aus Alloxantin und siedendem absolut-alkoholischem Ammoniak (H., *Soc.* **87**, 1791; vgl. SL., St., *Am.* **31**, 672). Beim Erwärmen von Alloxantin (P., F., *A.* **333**, 27) oder von Acetylalloxantin (BEHREND, FRIEDRICH, *A.* **344**, 16) mit (durch Ammoniak neutralisiertem) Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat in wäßr. Lösung auf ca. 80°. Bei der Einw. von Ammoniak (W., LIE., *A.* **26**, 323) oder Ammoniumcarbonat (GREGORY, *A.* **33**, 334) auf die wäßr. Lösung eines Gemisches von Alloxan und Alloxantin bei 70–80°. Die freie Säure läßt sich nur im Gemisch mit Ammoniumchlorid darstellen, indem man Murexid in Eisessig suspendiert, mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt, den rotorangefarbenen Niederschlag in trockener Luft abfiltriert und mit absol. Äther auswäscht (MÖHLAU, *B.* **37**, 2687).

Rotorangefarbenes Pulver. Färbt sich beim Erhitzen auf 110° dunkel; schwer löslich in Eisessig, leichter in absol. Alkohol mit gelber Farbe, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 463). — Murexid zersetzt sich beim Behandeln mit siedendem Wasser, mit Kalilauge, mit verd. Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff in Uramil, Alloxan und Alloxantin (BEILSTEIN, *A.* **107**, 183, 190; M., *B.* **37**, 2686; M., LIT., *J. pr.* [2] **73**, 457, 464). Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in absol. Äther im Rohr auf 100° 5-Methyl-purpursäure (S. 503); das Silbersalz gibt bei der gleichen Behandlung Purpursäure-O⁴-methyläther (S. 507) (SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 678, 679).

Salze. — Murexid $NH_4C_8H_6O_6N_5 + H_2O$. Prismen. Erscheint im durchfallenden Licht granatrot, im auffallenden metallisch grün (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 322). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 30; vgl. a. BEHREND, FRIEDRICH, *A.* **344**, 17). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 738,8 kcal/Mol (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 346). Löslich in heißem Wasser mit purpurroter Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in Kalilauge mit blauer Farbe, kaum löslich in Ammoniumcarbonat-Lösung (W., LIE., *A.* **26**, 322). Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser: HARTLEY, *Soc.* **87**, 1805, 1811. — Braunes Natriumsalz $NaC_8H_6O_6N_5 + H_2O$. Braunrote Prismen mit grünem Oberflächenglanz (P., F., *A.* **333**, 30; vgl. BEILSTEIN, *A.* **107**, 186). — Grünes Natriumsalz $NaC_8H_6O_6N_5 + H_2O$. **B.** Beim Behandeln der wäßr. Lösung des braunen Natriumsalzes mit Natriumdicarbonat (P., F., *A.* **333**, 31). Grasgrüne Nadeln. Färbt sich beim Stehenlassen in der Mutterlauge nach einiger Zeit braun. — $Na_2C_8H_6O_6N_5 + 3H_2O$. **B.** Beim Lösen des braunen oder grünen Natriumsalzes in warmer Natronlauge (P., F., *A.* **333**, 32). Rote Nadeln. — $KC_8H_6O_6N_5$. Braunrote, mikroskopische Kristalle. Schwer löslich in Wasser (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **17**, 48; *A.* **32**, 318; *B.*). — $AgC_8H_6O_6N_5 + 1\frac{1}{2}H_2O(?)$. Hellrotes Pulver (FRITZ.; vgl. *B.*). — $Ag_2C_8H_6O_6N_5$. Braunrotes Pulver (*B.*). — Calciumsalz. Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (*B.*). — $Ba(C_8H_6O_6N_5)_2$ (bei 100°)(?). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich. Wird beim Zerreiben dunkel purpurrot (FRITZ.; *B.*). — Methylaminsalz $CH_3N + C_8H_6O_6N_5$. **B.** Aus Alloxantin, Methylaminacetat und Methylamincarbonat in wäßr. Lösung bei ca. 80° (M., LIT., *J. pr.* [2] **73**, 466; P., F., *A.* **333**, 67). Aus Alloxantin, Alloxan

und Methylamincarbonat in heißem Wasser (M., B. 37, 2688; M., LIT., J. pr. [2] 73, 465). Grünschimmernde Rhomben mit 1 H₂O. Zersetzt sich bei 210°; schwer löslich in Pyridin und Methanol, unlöslich in Äther, Alkohol und Benzol (M., LIT.). Wird durch Wasser oder verd. Säuren leicht in 7-Methyl-uramil, Alloxan, Alloxantin und Methylamin zerlegt (M., LIT.). — Äthylaminsalz C₈H₉N + C₈H₉O₆N₅. B. Analog dem Methylaminsalz (M., LIT., J. pr. [2] 73, 468; P., F., A. 333, 67). Rote Prismen mit 1 H₂O. Zersetzt sich gegen 205°; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton (M., LIT.). Beim Erwärmen mit verd. Essigsäure entstehen 7-Äthyl-uramil, Alloxan, Äthylamin und wenig Alloxantin (M., LIT.). — Glykokollsalz: P., F., A. 333, 68; vgl. dagegen HURLEY, WOOTTON, Soc. 99 [1911], 289.

Purpursäure-O⁴-methyläther C₈H₇O₆N₅ = OC<math display="block">\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}>\text{C}:\text{N} \cdot \text{C} < \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{array}>\text{CO}
s. S. 507.

1'3'-Dimethyl-purpursäure C₁₀H₉O₆N₅ = OC<math display="block">\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}>\text{C}:\text{N} \cdot \text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}>\text{CO}
bzw. desmotrope Formen. B. Das Ammoniumsalz entsteht bei der Kondensation von Uramil mit 1.3-Dimethyl-alloxan in Gegenwart von Ammoniumcarbonat (SLIMMER, STEIGLITZ, Am. 31, 670). — Ammoniumsalz. Prismen. Liefert bei der Einw. von starker Salzsäure Uramil und 1.3-Dimethyl-alloxan.

1.3-Dimethyl-purpursäure C₁₀H₉O₆N₅ = OC<math display="block">\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}>\text{C}:\text{N} \cdot \text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{array}>\text{CO}
bzw. desmotrope Formen. B. Das Ammoniumsalz entsteht bei der Kondensation von 1.3-Dimethyl-uramil mit Alloxan in Gegenwart von Ammoniumcarbonat in warmem Wasser (SLIMMER, STEIGLITZ, Am. 31, 669). — NH₄C₁₀H₉O₆N₅. Murexidähnliche Prismen. Bei Einw. von Salzsäure erhält man die Ausgangsverbindungen zurück.

1.3.1'3'-Tetramethyl-purpursäure C₁₂H₁₃O₆N₅ = OC<math display="block">\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}>\text{C}:\text{N} \cdot \text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{array}>\text{CO}. — Ammoniumsalz, Murexoin. Zur Konstitution vgl. FICHTER, KERN, Helv. 9 [1926], 438. B. Aus Amalinsäure (Syst. No. 4172) beim Behandeln mit Ammoniak-Dampf und Luft (ROCHLEDER, A. 71, 4; J. 1850, 436; BRUNN, B. 21, 514). Entsteht auch beim Behandeln des aus Desoxyamalinsäure (Syst. No. 4171) und Brom erhaltenen Reaktionsprodukts mit Ammoniak (E. FISCHER, ACH, B. 28, 2477). Rote Prismen (aus Wasser), die beim Zerreiben Goldglanz annehmen. Sublimiert bei ca. 230° unzersetzt (B.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe (B.). Die wäbr. Lösung wird auf Zusatz von Kalilauge oder beim Eindampfen farblos (R., J. 1850, 436). Beim Eindampfen mit verd. Salzsäure entsteht Dimethylparabansäure (Bd. XXIV, S. 453) (B.).

Methyl-dibarbituryl-amin C₈H₇O₆N₅ = CH₃ · N<math display="block">\begin{array}{c} \text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO} \end{array}>, \text{ bzw. desmo-}
trope Formen. B. Beim Kochen von Alloxantin oder Dialursäure mit salzsaurem Methylamin in Wasser (MÖHLAU, B. 37, 2687; M., LITTER, J. pr. [2] 73, 473, 474). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 280°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol und Aceton; sehr leicht löslich in verd. Alkalilauge. Die wäbr. Lösung rötet Lackmus. — Wird durch siedende Natronlauge in Methylamin und Dialursäure zerlegt. — Na₂C₈H₇O₆N₅ (bei 150°). Krystalle.

Äthyl-dibarbituryl-amin C₁₀H₁₁O₆N₅ = C₂H₅ · N<math display="block">\begin{array}{c} \text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO} \end{array}>, \text{ bzw. desmo-}
trope Formen. B. Analog der vorangehenden Verbindung (MÖHLAU, LITTER, J. pr. [2] 73, 474). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 235° rot, ist aber bei 300° noch nicht völlig zersetzt. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge entstehen Dialursäure und Äthylamin. — Na₂C₁₀H₁₁O₆N₅. Nadeln.

Phenyl-dibarbituryl-amin, Dibarbiturylanilin C₁₄H₁₁O₆N₅ = C₆H₅ · N<math display="block">\begin{array}{c} \text{HC} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO} \end{array}>, \text{ bzw. desmotrope Formen. B. Aus Alloxantin und salzsaurem}
Anilin in siedender wäbriger Lösung (MÖHLAU, LITTER, J. pr. [2] 73, 475). — Nadeln. Wird beim Aufbewahren an der Luft schmutzig grün. Färbt sich bei 240° blau. Sehr schwer löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

α -Naphthyl-dibarbituryl-amin $C_{18}H_{13}O_6N_5 = C_{10}H_7 \cdot N(HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO)_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Alloxantin und salzsaurem α -Naphthylamin in siedender wäßriger Lösung (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] 73, 476). — Amorph. Zersetzt sich bei 260° unter Schwärzung. — $Na_2C_{18}H_{11}O_6N_5$. Blättchen.

β -Naphthyl-dibarbituryl-amin $C_{18}H_{13}O_6N_5 = C_{10}H_7 \cdot N(HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO)_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Alloxantin und salzsaurem β -Naphthylamin in siedender wäßriger Lösung (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] 73, 477). — Nadeln. Zersetzt sich bei 260°. Unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. — $Na_2C_{18}H_{11}O_6N_5$. Blättchen (aus Wasser).

g) N-Derivate der 5-Amino-barbitursäure, entstanden durch Kuppelung mit anorganischen Verbindungen.

5-Bromamino-barbitursäure, 7-Brom-uramil $C_4H_4O_3N_3Br = BrHN \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Uramil (S. 492) mit 6 Tln. Brom im Rohr auf 85° (MULDER, *B.* 14, 1060). Entsteht auch neben Uramil aus 4-Thio-uramil (S. 502) und Brom in Wasser unter Kühlung (WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* 16, 729). — Orangerot. Unlöslich in Chloroform und Äther (M.). — Wird von Alkohol und Wasser zersetzt (M.). Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff wird Bromwasserstoff entwickelt (M.).

5-Sulfamino-barbitursäure, Uramil-sulfonsäure-(7), Thionursäure $C_4H_5O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel, bzw. des- $HO_3S \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ motrope Formen. Die eingetragenen Ziffern beziehen sich auf die vom Namen „Thionursäure“ abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution vgl. PIŁOTY, FIŃCKH, *A.* 333, 98. — *B.* Das Ammoniumsalz entsteht: Beim Kochen von Alloxan mit schwefliger Säure und überschüssigem Ammoniak oder mit einem Gemisch von Ammoniumsulfid und Ammoniumcarbonat in Wasser (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 26, 268). Beim Erwärmen von Violursäure (Bd. XXIV, S. 506) mit Ammoniumsulfid (BAEYER, *A.* 127, 210). Die freie Säure erhält man beim Behandeln des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff (W., L., *A.* 26, 273; MATTEON, *A. ch.* [6] 28, 309). — Seideglänzende Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (M.). Rötet sich beim Erhitzen auf 110° (M.). Verbrennungswärme des Ammoniumsalzes bei konstantem Vol.: 529,1 kcal/Mol (M.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (M.). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Ammoniak, Kalilauge und Natronlauge: *M., A. ch.* [6] 28, 314, 317, 319. — Das Ammoniumsalz liefert beim längeren Erhitzen auf 200° Xanthinin (s. u.) (FIŃCK, *A.* 132, 298). Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln wie Permanganat, Bromwasser und Jod entsteht Alloxan (M.). Das Ammoniumsalz reduziert Silbernitrat-Lösung (W., L., *A.* 26, 273). Kocht man Thionursäure oder ihre Ammoniumsalze mit Wasser oder Mineralsäuren, so bildet sich Uramil (W., L., *A.* 26, 269, 274; B.). — $NH_4C_4H_4O_3N_3S$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (M.). — $(NH_4)_2C_4H_3O_3N_3S + H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,78 Tle., bei 100° 33,9 Tle. (M.). — $NaC_4H_4O_3N_3S + 2(?)H_2O$. Nadeln, die beim Erhitzen auf ca. 110° zinnorberot werden (M.). — $Na_2C_4H_3O_3N_3S + 5,5(?)H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). — $KC_4H_4O_3N_3S + 1(?)H_2O$. Blättchen (M.). — $K_2C_4H_3O_3N_3S + H_2O$. Prismen oder Blättchen. 1 Tl. löst sich bei 18° in 287 Tln., bei 100° in 40 Tln. Wasser (M.). — $CaC_4H_3O_3N_3S$. Prismen (W., L., *A.* 26, 272). — Zinksalz. Citronengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich (W., L., *A.* 26, 272). — $PbC_4H_3O_3N_3S + H_2O$. Nadeln (W., L., *A.* 26, 271).

Verbindung $C_4H_3O_3N_3$, Xanthinin. *B.* Beim Erhitzen der Ammoniumsalze der Thionursäure (s. o.) über freier Flamme (FIŃCK, *A.* 132, 298). Aus Pseudoharnsäure (S. 496) und Schwefelsäure bei 150° (GRIMAU, *Bl.* [2] 31, 536). — Pulver. 1 Tl. löst sich in 4000 Tln. siedendem Wasser (F.). Leicht löslich in verd. Alkalilauge, aus der Kohlendioxyd die Verbindung unverändert ausfällt (F.). Löst sich in sehr verd. Ammoniak mit blauer Fluoreszenz (G.). — Gibt beim Behandeln mit Barytwasser oder Kalkwasser gelbe, unlösliche Verbindungen (F.). — $C_4H_3O_3N_3 + Ag_2O$. *B.* Beim Fällen der ammoniakalischen Xanthinin-Lösung mit Silbernitrat (F.). Gelber, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Ammoniak.

1.3-Dimethyl-5-sulfamino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-thionursäure $C_6H_9O_3N_3S = HO_3S \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N(CH_3) \\ \text{CO} \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen von Dimethylalloxan (Bd. XXIV, S. 511) mit konz. Ammoniak, das mit Schwefeldioxyd gesättigt ist, und festem Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad (TECHOW, *B.* 27,

3086). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Dimethyluramil. — $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. F: ca. 180° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser. Reduziert Silber-Lösung unter Spiegelbildung. — $\text{BaC}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$. Seideglänzende Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

B. 5-Amino-4-thio-barbitursäure und Derivate.

5-Amino-4-thio-barbitursäure bezw. **5-Amino-4-mercapto-uracil** bezw.

5-Amino-2,6-dioxy-4-mercapto-pyrimidin $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} < \begin{smallmatrix} \text{CS} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bezw.

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bezw. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{N} \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ bezw. weitere desmotrope Formen,

4-Thio-uramil. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei längerem Erhitzen von Harnsäure mit Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr auf 155—185° (E. FISCHER, ACH, A. 288, 159; WEDEL, NIEMILOWICZ, M. 16, 725). — Prismen (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich von 250° an, ohne zu schmelzen (W., N.). 1 Tl. löst sich in 500—600 Tln. siedendem Wasser (F., A.). Unlöslich in Alkohol und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (W., N.). Sehr leicht löslich in konz. Schwefelsäure (F., A.). — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter oder heißer verdünnter Salpetersäure Alloxan (F., A.). Bei der Einw. von Bromwasser unter Kühlung entstehen Uramil, 7-Brom-uramil (S. 501) und Isobarbitursäure (Bd XXIV, S. 462) (W., N.). Wird bei längerem Kochen mit Wasser teilweise unter Abscheidung von Schwefel zersetzt (W., N.). Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150° erhält man salzsaures Glykokoll, Ammoniumchlorid, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff (F., A.). Das Kaliumsalz liefert beim Schütteln mit Methyljodid und Wasser S-Methyl-thiouramil (S. 84) (F., A.). Beim Kochen von 4-Thio-uramil oder seinem Ammoniumsalz mit Acetanhydrid erhält man je nach den

Versuchsbedingungen die Verbindung $\text{OC} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{S} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Syst. No. 4673) oder deren Acetylderivat $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ (F., A.; W., N.). Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanat in Wasser das Kaliumsalz der β -Thiopseudoharnsäure (s. u.) (F., A.). — Die siedende wäßrige oder salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspan zunächst orange, dann orangefarben (F., A.). — Salze: F., A. — $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$. Goldgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Schwefelammonium-Lösung. — $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Nadeln. — $\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Nadeln oder Prismen. 1 Tl. löst sich in ca. 3 Tln. siedendem Wasser.

1,3-Dimethyl-5-amino-4-thio-barbitursäure, **1,3-Dimethyl-4-thio-uramil**

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{HC} < \begin{smallmatrix} \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1,3-Dimethyl-harnsäure mit Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr auf 135—140° (E. FISCHER, ACH, A. 288, 174). — Nadeln (aus Wasser), Prismen oder Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich, rasch erhitzt, oberhalb 200°. Löslich in ca. 70 Tln. heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak. — Färbt einen Fichtenspan beim Kochen in neutraler oder saurer Lösung rot.

Oxalyl-bis-thiouramil $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2 = \left[-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} < \begin{smallmatrix} \text{CS} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO} \right]_2$. *B.* Beim Schmelzen von β -Thiopseudoharnsäure mit Oxalsäure (E. FISCHER, ACH, A. 288, 172.) — Krystallpulver (aus Wasser). Löslich in ca. 400 Tln. heißem Wasser. — Zerfällt bei längerem Kochen mit starker Kalilauge teilweise in Oxalsäure und 4-Thio-uramil.

5-Ureido-4-thio-barbitursäure, **4-Thio-pseudoharnsäure**, „ β -Thiopseudoharnsäure“ $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{HC} < \begin{smallmatrix} \text{CS} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von 4-Thio-uramil (s. o.) mit Kaliumcyanat in Wasser (E. FISCHER, ACH, A. 288, 171). — Prismen mit 1 H_2O . Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, sehr leicht in Natronlauge, Soda-Lösung und Ammoniak. Beim Schmelzen mit Oxalsäure entsteht Oxalyl-bis-thiouramil (s. o.).

β -Methylthiopseudoharnsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$ s. S. 84.

2. Aminoderivate der 5-Methyl-barbitursäure $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ (Bd. XXIV, S. 480).

5-Amino-5-methyl-barbitursäure, **5-Methyl-uramil** $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 =$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Aus 5-Brom-5-methyl-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 481) und bei —8° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (E. FISCHER, DILTHEY, A. 335, 359). — Krystalle (aus Wasser). F: 237° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

5-Methyl-purpursäure $C_6H_7O_6N_5 = OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>C:N \cdot C(CH_3)<\begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix}>CO$. *B.*

Beim Erhitzen von purpursauerm Kalium mit Methyljodid in absol. Äther im Rohr auf 100° (SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* 31, 678). — Bläßgelb. Wird beim Umkrystallisieren aus Wasser rot.

3. Aminoderivat der 5-Äthyl-barbitursäure $C_6H_9O_3N_3$ (Bd. XXIV, S. 481).

5-Amino-5-äthyl-barbitursäure, 5-Äthyl-uramil $C_6H_9O_3N_3 =$

$H_2N>C<\begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 5-Brom-5-äthyl-barbitursäure und bei —8° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 36° (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* 335, 361). — Krystalle (aus Wasser). F: 216° (korr.; geringe Zers.).

b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-14} O_3 N_2$.

5-[4-Dimethylamino-benzal]-barbitursäure $C_{13}H_{13}O_3N_3 =$

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C<\begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus Barbitursäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd beim Kochen in Alkohol (WEINSCHENK, *B.* 34, 1686) oder beim Erhitzen auf 145° bis 150° (SACHS, LEWIN, *B.* 35, 3578). — Rote Krystalle mit 1 H₂O (aus Eisessig) (S., L.). F: 282° (unkorr.; Zers.) (W.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton (W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (S., L.). — Hydrochlorid. Orangefarbene Nadeln (W.).

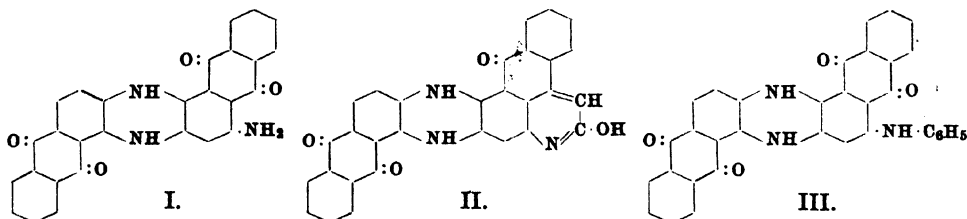
5-[4-Diäthylamino-benzal]-barbitursäure $C_{18}H_{17}O_3N_3 =$

$(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C<\begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd und Barbitursäure auf 150° (SACHS, MICHAELIS, *B.* 39, 2170). — Carmoisinrote Nadeln (aus Eisessig). F: 129°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser, leichter in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und 50%iger Essigsäure.

4. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen.

Aminoderivate des Indanthrens $C_{23}H_{14}O_4N_2$ (Bd. XXIV, S. 522).

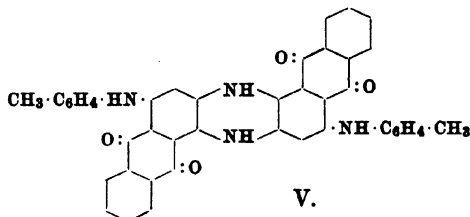
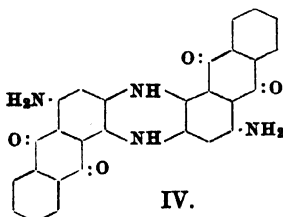
4-Amino-indanthren $C_{23}H_{16}O_4N_2$, Formel I. *B.* Beim Verschmelzen von [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin (Bd. XIV, S. 196) mit krystallisiertem Natriumsulfid und Ätznatron (BASF, D. R. P. 186465; *C.* 1907 II, 866; *Frdl.* 9, 779). Entsteht auch aus Anthrachinonazin (Bd. XXIV, S. 526) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 200° (SCHOLL, *B.* 36, 3415; SCH., BERBLINGER, *B.* 36, 3438). — Blaues Pulver. Die Lösung in



konz. Schwefelsäure ist olivbraun (BASF, D. R. P. 186465). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3893) (BASF, D. R. P. 198025; *C.* 1908 I, 1814; *Frdl.* 9, 779). — Färberisches Verhalten: SCH., B.; BASF, D. R. P. 186465.

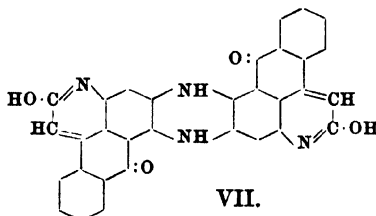
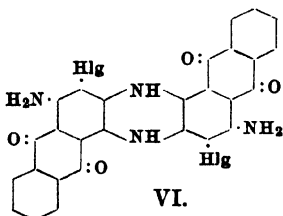
4-Anilino-indanthren $C_{24}H_{18}O_4N_2$, Formel III. *B.* Beim Kochen von Anthrachinonazin mit Anilin (SCHOLL, *B.* 36, 3415; SCH., BERBLINGER, *B.* 36, 3438). — Dunkelviolette Prismen. Färberisches Verhalten: SCH., B.

4.4'-Diamino-indanthren $C_{23}H_{15}O_4N_4$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1.4-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 202) mit Nitrobenzol, Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 158287; *C.* 1905 I, 843; *Frdl.* 8, 341). — Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig grün.



4.4'-Di-p-toluidino-indanthren $C_{43}H_{29}O_4N_4$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 202) mit Nitrobenzol, Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 158287; *C.* 1905 I, 843; *Frdl.* 8, 341). — Dunkelgrüne Kryställchen. Schwer löslich in siedendem Anilin und in siedendem Nitrobenzol mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist lebhaft grün.

3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-indanthren $C_{28}H_{14}O_4N_4Cl_2$, Formel VI (Hlg = Cl). *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 202) mit Kupferstaub in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Naphthalin auf 200—210° (BAYER & Co., D.R.P. 193121; *C.* 1908 I, 573; *Frdl.* 9, 783). — Bronzeglänzendes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. Färberisches Verhalten: B. & Co.



3.3'-Dibrom-4.4'-diamino-indanthren $C_{28}H_{14}O_4N_4Br_2$, Formel VI (Hlg = Br). *B.* Beim Kochen von 2.3-Dibrom-1.4-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 203) mit Nitrobenzol, Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 158287; *C.* 1905 I, 843; *Frdl.* 8, 341). — Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol mit grüner Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (B. & Co.). — Beim Erhitzen mit Acetanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konz. oder rauchender Schwefelsäure entsteht die Verbindung der Formel VII (Syst. No. 4172) (BASF, D.R.P. 198025; *C.* 1908 I, 1814; *Frdl.* 9, 779). Kommt unter dem Namen Algolgrün B als Farbstoff in den Handel (*Schultz, Tab.* No. 847).

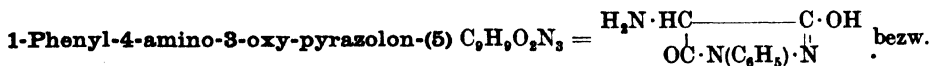
G. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$.

4.5 - Diamino - 5 - ureido - 4 - oxy - imidazolidon - (2) $C_4H_{10}O_2N_4 =$
 $(H_2N)(HO)C \cdot NH \rangle CO$ s. Bd. XXIV, S. 452.
 $(H_2N \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C \cdot NH$

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-2} O_2 N_2$.



desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-3.5-dioxo-4-oximino-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 448) mit 10%iger Ammoniumsulfid-Lösung auf 30–40° (CONRAD, ZART, *B.* 39, 2283). — Hellgelber Niederschlag (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 320°. Leicht löslich in Pyridin, frisch gefällt leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Säuren. — Die Alkalisalze sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-4} O_2 N_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_4 H_4 O_2 N_2$.

1. *Aminoderivate des 4-Oxy-pyrimidons-(2)* $C_4 H_4 O_2 N_2$ (S. 7).

6-Amino-4-oxy-pyrimidon-(2), 4-Amino-uracil $C_4 H_4 O_2 N_3 =$
 $HC \begin{array}{c} C(OH) \text{-----} N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ C(NH_2) \cdot NH \end{array} CO$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 469.

1-Methyl-6-amino-4-oxy-pyrimidon-(2), 3-Methyl-4-amino-uracil $C_5 H_6 O_2 N_3 =$
 $HC \begin{array}{c} C(OH) \text{-----} N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ C(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{array} CO$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2.4-dioxo-6-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 470.

1-Methyl-5.6-diamino-4-oxy-pyrimidon-(2) (3-Methyl-4.5-diamino-uracil)
 $C_5 H_6 O_2 N_4 = H_2N \cdot C \begin{array}{c} C(OH) \text{-----} N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ C(NH_2) \cdot N(CH_3) \end{array} CO$ ist desmotrop mit 1-Methyl-5.6-diamino-2.4-dio-
 oxo-tetrahydropyrimidin, S. 482.

2. *Aminoderivate des 5-Oxy-pyrimidons-(2)* $C_4 H_4 O_2 N_2$ (S. 7).

4-Amino-5-oxy-pyrimidon-(2) $C_4 H_4 O_2 N_3 = HO \cdot C \begin{array}{c} C(NH_2) \cdot N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} NH \end{array} CO$ ist desmotrop mit 2.5-Dioxo-4-imino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 463.

4-Amino-5-äthoxy-pyrimidon-(2) $C_6 H_6 O_2 N_3 = C_2 H_5 \cdot O \cdot C \begin{array}{c} C(NH_2) \cdot N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} NH \end{array} CO$ ist desmotrop mit 5-Äthoxy-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, S. 60.

4-Amino-5-benzylmercapto-pyrimidon-(2) $C_{11} H_{11} ON_3 S =$
 $C_6 H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \begin{array}{c} C(NH_2) \cdot N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} NH \end{array} CO$ ist desmotrop mit 5-Benzylmercapto-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, S. 61.

3. *Aminoderivate des 2-Oxy-pyrimidons-(4)* $C_4 H_4 O_2 N_2$ (S. 8).

5-Amino-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_6 H_6 ON_3 S = H_2N \cdot C \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} N \end{array} C \cdot S \cdot C_2 H_5$ ist desmotrop mit 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-imino-tetrahydropyrimidin, S. 62.

5-Benzalamino-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. 5-Benzalamino-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_{13} H_{13} ON_3 S = C_6 H_5 \cdot CH : N \cdot C \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} N \end{array} C \cdot S \cdot C_2 H_5$ bzw.
 $C_6 H_5 \cdot CH : N \cdot C \begin{array}{c} C(OH) \cdot N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} N \end{array} C \cdot S \cdot C_2 H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 5-Amino-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) und Benzaldehyd auf 160–180° (JOHNSON, *Am.* 34, 202). — Platten und Prismen (aus Benzol). F: 185–187°. — Bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol entstehen die Ausgangsmaterialien.

5-Phthalimido-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bzw. 5-Phthalimido-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_{14} H_{11} O_3 N_3 S = C_6 H_4 \begin{array}{c} CO \\ | \\ CO \end{array} N \cdot C \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} N \end{array} C \cdot S \cdot C_2 H_5$ bzw.
 $C_6 H_4 \begin{array}{c} CO \\ | \\ CO \end{array} N \cdot C \begin{array}{c} C(OH) \cdot N \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH \text{-----} N \end{array} C \cdot S \cdot C_2 H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man behandelt Phthalimidoessigsäureäthylester in Äther oder Benzol mit 1 Atom Natrium und 1 Mol

Ameisensäureäthylester und setzt das entstandene Natriumsalz mit S-Äthyl-isothioharnstoff in wäßr. Lösung um (JOHNSON, CLAPP, *Am.* **32**, 142). — Platten (aus Alkohol). F: 230—231°. — Beim Lösen in Alkalien und Ansäuern mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht α -Phthalimido- β -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure (Bd. XXI, S. 490), die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wieder in 5-Phthalimido-4-oxo-2-äthylmercapto-pyrimidin übergeht.

6-Amino-2-methoxy-pyrimidon-(4) $C_6H_7O_2N_3 = HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{G}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, S. 62.

3-Methyl-5.6-diamino-2-oxo-pyrimidon-(4) (1-Methyl-4.5-diamino-uracil)
 $C_6H_7O_2N_4 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} C \cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Methyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 482.

3-Methyl-5.6-diamino-2-methoxy-pyrimidon-(4) $C_6H_{10}O_2N_4 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-2-methoxy-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin (S. 89) mit konz. Schwefelammonium-Lösung unter Kühlung (ENGELMANN, *B.* **42**, 180). — Nadeln (aus Wasser). F: 160°. Löslich in Alkohol. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 1-Methyl-4.5-diamino-uracil.

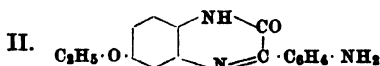
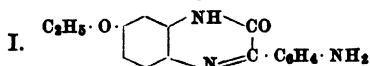
5.6-Diamino-2-methylmercapto-pyrimidon-(4) $C_6H_8ON_4S = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} C \cdot S \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin, S. 87.

4. Aminoderivate des 5-Oxy-pyrimidons-(4) $C_6H_4O_2N_3$.

2-Amino-5-äthoxy-pyrimidon-(4) $C_6H_7O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{smallmatrix} C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 5-Äthoxy-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, S. 60.

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

6 (oder 7)-Äthoxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) (3-Oxy-6 (oder 7)-äthoxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin) $C_{16}H_{15}O_3N_3$, Formel I oder II, bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. MARCHLEWSKI, SOSNOWSKI, *B.* **34**, 1108, 2297; BURACZEWSKI, M., *B.* **34**, 4008. — B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von N-Acetyl-satin und 3.4-Diamino-phenetol in Alkohol auf dem Wasserbad und Erwärmen des



Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad (M., RADCLIFFE, *B.* **32**, 1870). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 234—235°; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in Alkalilaugen mit hellgelber, in konz. Salzsäure mit braungelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (M., R.). Die Lösungen in konz. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure werden beim Versetzen mit Äther kirschrot (M., R.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig 6 (oder 7)-Äthoxy-[indolo-2'3':2.3-chinoxalin] (Syst. No. 3838) (M., R.; vgl. a. B., M., *B.* **34**, 4012).

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_3N_3$.

1. **Aminoderivate des 6-Oxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidins** $C_4H_4O_3N_3$ (S. 61).

Monoenolform der Purpursäure $C_5H_5O_6N_5 =$

$OC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(OH)} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$. Purpursäure, ihre Salze und N-Alkylderivate s. S. 499—500.

Purpursäure-O'-methyläther $C_6H_5O_6N_5 = OC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht beim Erwärmen von purpursauem Silber mit 1 Mol Methyljodid in Äther im Rohr auf 100° (SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* 31, 679). — Tiefrot. — Wird von heißem Wasser zersetzt. Gibt bei Einw. von Chlorwasserstoff bei 125—130° Methylchlorid.

5-Amino-6-mercapto-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Amino-4-mercapto-uracil (4-Thio-uramil) $C_4H_5O_4N_3S = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(SH)} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 5-Amino-4-thio-barbitursäure, S. 502.

5-Amino-6-methylmercapto-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Amino-4-methylmercapto-uracil $C_5H_7O_4N_3S = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 6-Methylmercapto-2.4-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin, S. 84.

5-Ureido-6-methylmercapto-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Ureido-4-methylmercapto-uracil, „β-Methylthiopseudoharnsäure“ $C_6H_8O_5N_4S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 6-Methylmercapto-2.4-dioxo-5-[aminoformyl-imino]-hexahydropyrimidin, S. 84.

2. **Aminoderivat des 2-Oxy-4.6-dioxo-tetrahydropyrimidins** $C_4H_4O_3N_3$ (S. 62).

5-Amino-2-methylmercapto-4.6-dioxo-tetrahydropyrimidin $C_5H_7O_3N_3S = H_2N \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-4.6-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin, S. 87.

3. **Aminoderivat des 2-Oxy-4.6- oder des 2-Oxy-4.5-dioxo-tetrahydropyrimidins** $C_4H_4O_3N_3$.

1-Methyl-5-amino-2-methoxy-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bzw. **3-Methyl-6-amino-2-methoxy-4-oxo-5-imino-tetrahydropyrimidin** $C_6H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \text{---} \text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{N(CH}_3) \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $HN \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{N(CH}_3) \\ \text{CH(NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot O \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Methyl-5.6-diamino-2-methoxy-pyrimidon-(4), S. 506.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

1. **Aminoderivat des 2-Oxy-4.5-dioxo-dihydropyrimidins** $C_4H_4O_3N_2$.

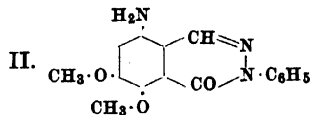
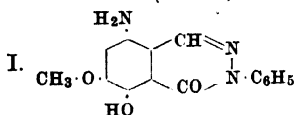
6-Amino-2-methylmercapto-4-oxo-5-oximino-dihydropyrimidin $C_5H_6O_3N_4S = HO \cdot N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{N} \\ \text{C(NH}_2) \cdot \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot S \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin, S. 89.

2. **Aminoderivat des 6-Oxy-4.5-dioxo-dihydropyrimidins** $C_4H_4O_3N_2$.

2-Amino-6-oxy-4-imino-5-oximino-dihydropyrimidin $C_4H_4O_3N_2 = HO \cdot N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N} \\ \text{C(OH)} = \text{N} \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-diimino-5-oximino-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 509.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O_3 N_2$.

2-Phenyl-5-amino-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel I. B. Beim Kochen von 2-Phenyl-5-nitro-8-oxy-7-methoxy-phthalazon-(1) (S. 68) mit Ammoniak und Ferrosulfat (ELBEL, B. 19, 2310). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol).



2-Phenyl-5-amino-7,8-dimethoxy-phthalazon-(1) $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel II. B. Durch Reduktion von 2-Phenyl-5-nitro-7,8-dimethoxy-phthalazon-(1) (S. 68) mit Zinn und rauchender Salzsäure unter schwacher Kühlung (LIEBERMANN, B. 19, 2276). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 137—143°. Leicht löslich in Alkohol. — Oxydiert sich an der Luft teilweise zu Anhydro-aminohemipinsäure-phenylhydrazid (Syst. No. 4329).

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_4 N_2$.

1. Aminoderivate der 5-Oxy-5-phenyl-barbitursäure $C_{10}H_8O_4N_2$.

5-Oxy-5-[4-amino-phenyl]-barbitursäure, 5-[4-Amino-phenyl]-dialursäure, Anilinalloxan, „Anilalloxan“ $C_{10}H_8O_4N_3 = \begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ HO > C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen von Alloxan mit Anilin in Wasser (PELLIZZARI, G. 17, 412). — Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Erhitzen braun und zersetzt sich bei 248°; schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Mineralsäuren (P.). — Liefert bei der trocknen Destillation p-Toluidin, Kohlendioxyd und Ammoniak (P.). Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt (P.). Durch Einw. von heißer konzentrierter Schwefelsäure entsteht 4-Amino-benzaldehyd (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 108026; C. 1900 I, 1114; Frdl. 5, 117). Beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (B. & S., D.R.P. 112174; C. 1900 II, 789; Frdl. 6, 158) oder beim Behandeln mit konz. Kalilauge bei Zimmertemperatur (B. & S., D.R.P. 120375; C. 1901 I, 1127; Frdl. 6, 164) entsteht 4-Amino-phenyltartronsäure. Beim Behandeln mit 10%iger Kalilauge in der Kälte bildet sich eine in Alkalien und Säuren lösliche Verbindung $C_9H_8O_4N_2$ (zersetzt sich zwischen 180° und 285°) (P.), die beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° ebenfalls 4-Amino-benzaldehyd liefert (B. & S., D.R.P. 108026). — $AgC_{10}H_8O_4N_3$. Weißer Niederschlag (P.). — $C_{10}H_8O_4N_3 + HCl$. Nadeln (aus Wasser) (P.).

5-Oxy-5-[4-methylamino-phenyl]-barbitursäure, Methylanilinalloxan, „Methylanilalloxan“ $C_{11}H_{11}O_4N_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \\ HO > C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. B. Aus Alloxan und Methylanilin in Wasser bei Zimmertemperatur (PELLIZZARI, G. 17, 416). — Schuppen (aus Wasser). Mäßig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol; leicht löslich in Säuren, löslich in Ammoniak. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verhalten gegen Kalilauge: P. — $C_{11}H_{11}O_4N_3 + HCl$. Prismen.

5-Oxy-5-[4-dimethylamino-phenyl]-barbitursäure, Dimethylanilinalloxan, „Dimethylanilalloxan“ $C_{12}H_{13}O_4N_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ HO > C < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO \end{matrix}$. B. Bei schwachem Erwärmen von Alloxan mit Dimethylanilin in Wasser (PELLIZZARI, G. 17, 417). — Nadeln mit 1 H_2O ; krystallisiert aus Alkohol in wasserfreien Schuppen; zersetzt sich bei 230°; sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (P.). — Bei der trocknen Destillation entstehen Dimethyl-p-toluidin, Kohlendioxyd und Ammoniak (P.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 155—160° 4-Dimethylamino-benzaldehyd (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 108026; C. 1900 I, 1114; Frdl. 5, 117). Beim Behandeln mit kalter Kalilauge erhält man eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (zersetzt sich bei 281°) (P.), die beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ebenfalls 4-Dimethylamino-benzaldehyd liefert (B. & S.). — $AgC_{12}H_{13}O_4N_3$. Weißer Niederschlag (P.). — $C_{12}H_{13}O_4N_3 + HCl$. Nadeln (aus Wasser) (P.). — Nitrat. Tafeln (P.). — Neutrales Oxalat. Gelbliche Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (P.). — Saures Oxalat. Gelbe Krystalle, die allmählich grün werden. Ziemlich leicht löslich in Wasser (P.).

5-Oxy-5-[4-äthylamino-phenyl]-barbitursäure, Äthylanilinalloxan, „Äthylanilinalloxan“ $C_{12}H_{13}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erwärmen von Alloxan mit Äthylanilin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174; C. 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Prismen. Sintert bei 230°, zersetzt sich bei 243°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

5-Oxy-5-[4-diäthylamino-phenyl]-barbitursäure, Diäthylanilinalloxan, „Diäthylanilinalloxan“ $C_{14}H_{17}O_4N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Prismen (aus Alkohol). F: 210—212° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

5-Oxy-5-[4-anilino-phenyl]-barbitursäure, Diphenylaminalloxan $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 232°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem Wasser. — Wird am Licht schnell rotbraun.

5-Oxy-5-[4-benzylamino-phenyl]-barbitursäure, Benzylanilinalloxan, „Benzylanilinalloxan“ $C_{17}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 205—206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

5-Oxy-5-[4-methylbenzylamino-phenyl]-barbitursäure, Methylbenzylanilinalloxan, „Methylbenzylanilinalloxan“ $C_{18}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Prismen (aus Alkohol). F: 217—218° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

5-Oxy-5-[4-äthylbenzylamino-phenyl]-barbitursäure, Äthylbenzylanilinalloxan, „Äthylbenzylanilinalloxan“ $C_{19}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 232—233°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

N,N'-Bis-[4-(5-oxy-barbituryl)-phenyl]-äthylendiamin, Äthylendiphenyldiamindialloxan $C_{22}H_{20}O_8N_6 = \left[\begin{smallmatrix} -CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HO \\ HO \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO \right]_2$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 790; *Frdl.* 6, 160). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol.

4,4'-Bis-[5-oxy-barbituryl]-diphenylamin, Diphenylamindialloxan $C_{20}H_{16}O_8N_6 = HN \left[\begin{smallmatrix} C_6H_4 \cdot HO \\ HO \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO \right]_2$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Prismen (aus Wasser). F: 216° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Wasser. — Wird am Licht bald rotbraun.

5-Oxy-5-[2-chlor-4-amino-phenyl]-barbitursäure, [3-Chlor-anilin]-alloxan, „m-Chloranilalloxan“ $C_{10}H_8O_4N_3Cl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 790; *Frdl.* 6, 160). — Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 295°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

5-Oxy-5-[2-chlor-4-dimethylamino-phenyl]-barbitursäure, [N,N-Dimethyl-3-chlor-anilin]-alloxan, „m-Chlordimethylanilalloxan“ $C_{14}H_{13}O_4N_3Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 790; *Frdl.* 6, 160). — Gelbe Platten und Nadeln. Zersetzt sich bei 248°. Löslich in heißem Wasser.

5-Oxy-5-[2-chlor-4-diäthylamino-phenyl]-barbitursäure, [N,N-Diäthyl-3-chlor-anilin]-alloxan, „m-Chlordiäthylanilalloxan“ $C_{16}H_{15}O_4N_3Cl = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot HO > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog Äthylanilinalloxan (s. o.) (B. & S., D. R. F.

112174; *C.* 1900 II, 790; *Frdl.* 6, 160). — Gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250—251°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser.

5-Oxy-5-[2,4-bis-dimethylamino-phenyl]-barbitursäure, N.N.N'.N'-Tetramethyl-m-phenylendiamin-alloxan, „Alloxanyl-tetramethyl-m-phenylendiamin“ $C_{14}H_{18}O_4N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO > \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Alloxan mit N.N.N'.N'-Tetramethyl-m-phenylendiamin (SACHS, APPENZELER, *B.* 41, 95). — Schwach bläuliche Blättchen (aus stark verdünntem Alkohol). Wird bei 180° dunkel, sintert bei ca. 205°, zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 223°. Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer bis unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Beim Behandeln mit Schwefelsäure (D: 1,8) bei 160° entsteht 2,4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd.

2. Aminoderivate der 5-Oxy-5-m-tolyl-barbitursäure $C_{11}H_{10}O_4N_2$.

5-Oxy-5-[4-amino-3-methyl-phenyl]-barbitursäure, o-Toluidin-alloxan $C_{11}H_{11}O_4N_3 = (H_2N)(CH_3)C_6H_3 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO > \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erwärmen von Alloxan mit o-Toluidin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174; *C.* 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Prismen (aus Wasser). Wird bei 220° bräunlich; F: 252° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in siedendem Wasser.

5-Oxy-5-[4-äthylamino-3-methyl-phenyl]-barbitursäure, Äthyl-o-toluidin-alloxan $C_{13}H_{15}O_4N_3 = (C_2H_5 \cdot NH)(CH_3)C_6H_3 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO > \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (B. & S., D. R. P. 112174; *C.* 1900 II, 789; *Frdl.* 6, 160). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.

5-Oxy-5-[4-amino-naphthyl-(1)]-barbitursäure, α-Naphthylamin-alloxan $C_{14}H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot C_{10}H_7 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO > \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Behandeln von Alloxan mit α-Naphthylamin oder dessen Hydrochlorid in heißem Wasser oder mit α-Naphthylamin in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (PELLIZZARI, *G.* 17, 410). Aus Alloxantin und α-Naphthylamin in heißem Wasser (P.). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Essigsäure. Unlöslich in Säuren und Ammoniak; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Beim Lösen in kalter verdünnter Kalilauge entsteht eine Verbindung $C_{14}H_9O_4N_3 + H_2O$ (Nadeln; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol), die beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser Kohlendioxyd und Ammoniak abspaltet.

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der 5-Oxy-5-[3-oxo-phenyl]-barbitursäure $C_{10}H_5O_5N_3$.

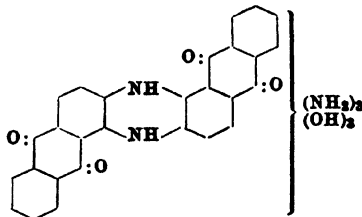
5-Oxy-5-[4-amino-3-methoxy-phenyl]-barbitursäure, o-Anisidin-alloxan $C_{11}H_{11}O_6N_3 = (H_2N)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO > \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erwärmen von Alloxan mit o-Anisidin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174; *C.* 1900 II, 790; *Frdl.* 6, 160). — Prismen. F: 240—242° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

5-Oxy-5-[4-amino-3-äthoxy-phenyl]-barbitursäure, o-Phenetidin-alloxan $C_{13}H_{13}O_6N_3 = (H_2N)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3 > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ HO > \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (B. & S., D. R. P. 112174; *C.* 1900 II, 790; *Frdl.* 6, 160). — Prismen. F: 223—225° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

5-Oxy-5-[4-methylamino-3-methoxy-phenyl]-barbitursäure, Methyl-o-anisidin-alloxan $C_{15}H_{19}O_5N_3 = (CH_3 \cdot NH)(CH_3 \cdot O)C_6H_3$
 $\begin{matrix} & & HO & & \\ & & \diagup & \diagdown & \\ & & C & & \\ & & \diagdown & \diagup & \\ & & CO \cdot NH & & \end{matrix} > CO.$ B. Analog o-Anisidin-alloxan (S. 510) (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 790; *Frdl.* 6, 160). — Nadeln. Zersetzt sich bei 233—235°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

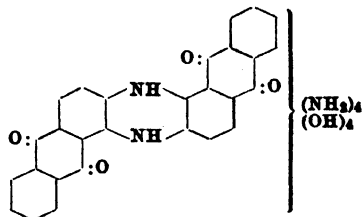
5. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

x.x.x - Triamino - x.x.x - trioxy - indanthren $C_{28}H_{17}O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von „Dinitroso-nitro-trioxy-anthrachinonazin“ (?) (Bd. XXIV, S. 524) mit verd. Natriumhydrosulfid-Lösung bei 70—80° (SCHOLL, MANSFELD, B. 40, 327). — Schwarzviolette Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung auf 60—70° eine orangerote, luftempfindliche Küpe; liefert auch beim Behandeln mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur ein unbeständiges Reduktionsprodukt. — Hydrochlorid. Gelb, krystallinisch. Schwer löslich.



6. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

x.x.x.x - Tetraamino - x.x.x.x - tetraoxy - indanthren $C_{28}H_{15}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch längeres Erwärmen von Tetranitro-tetraoxy-anthrachinonazin (S. 107) mit verd. Natriumhydrosulfid-Lösung auf 100° (SCHOLL, MANSFELD, B. 40, 329). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung eine orangerote Küpe.



H. Amino-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Aminoderivate der Imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5) $C_4H_4O_2N_2$ (S. 117).

1-Methyl-4-methylamino-imidazol-carbonsäure-(5)-methylamid (Kaffeidin) $C_8H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Methyl-4-methylimino-4'-imidazolin-carbonsäure-(5)-methylamid, S. 209.

1-Methyl-4-dimethylamino-imidazol-carbonsäure-(5)-methylamid, 8-Methylkaffeidin $C_8H_{14}ON_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C \cdot N(CH_3) \\ (CH_3)_2N \cdot C \end{matrix} > CH.$ Zur Konstitution vgl. BILTZ,

RAKETT, *B.* 64 [1931], 1973; HEYMONS, *B.* 66 [1933], 1017. — *B.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von Kaffein (S. 209) mit Methyljodid bei Zimmertemperatur (SCHMIDT, WERNECKE, *Ar.* 228, 539). — Blätter (aus Chloroform). F: 86–88° (SCH., W.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (SCH., W.). Reagiert neutral (SCH., W.). — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Chloroform und Zersetzen des entstandenen Salzes mit Natronlauge eine Verbindung $C_9H_{10}ON_4$ („Dimethylcaffein“) [Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser und Chloroform] (SCH., W.)¹. — $2C_8H_{14}ON_4 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Dunkelgoldgelbe Krystalle. Zersetzlich (SCH., W.).

1-Methyl-4-methyläthylamino-imidazol-carbonsäure-(5)-methyamid, 8-Äthylkaffein $C_9H_{10}ON_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C \cdot N(CH_3) \\ C_4H_9 \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} C \text{---} N \text{---} CH \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf Kaffein in der Kälte (SCHMIDT, *B.* 14, 817). — $C_9H_{10}ON_4 + HI$. Nadeln.

1-Methyl-4-[methyl-carboxy-amino]-imidazol-carbonsäure-(5)-methyamid, Kaffein-carbonsäure-(8) $C_8H_{12}O_5N_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C \cdot N(CH_3) \\ HO_2C \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} C \text{---} N \text{---} CH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, RAKETT, *B.* 61 [1928], 1409. — *B.* Aus Kaffein (Syst. No. 4136) beim Stehenlassen mit verd. Alkalilauge in verschlossenem Gefäß bei Zimmertemperatur, rascher bei 30° (MALY, ANDREASCH, *M.* 4, 371) oder bei andauerndem Schütteln (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* 30, 220). — Krystallisiert aus Aceton in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 160° (Zers.), aus Eisessig + Benzol in essigsäurehaltigen Nadeln, die bei 127–130° schmelzen (F., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol (M., A.). Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer (M., A.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Kaffein (M., A.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 115° entsteht Kaffein (F., B.). — $Cu(C_8H_{11}O_5N_4)_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Himmelblaue, mikroskopische Krystallwarzen oder Körner. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; hygroskopisch (M., A.). — $Ca(C_8H_{11}O_5N_4)_2$. Krystallinische Krusten (M., A.). — $Zn(C_8H_{11}O_5N_4)_2$ (bei 100°). *B.* Durch Behandeln der mit Ammoniak neutralisierten Kaffein-carbonsäure-(8) mit Zinkchlorid (M., A.). Gelatinöser Niederschlag, der zu einer schuppigen mattglänzenden Masse eintrocknet. Fast unlöslich in Wasser. — $Cd(C_8H_{11}O_5N_4)_2$ (bei 105°). Krystalle. Schwer löslich in Wasser (M., A.). — $Hg(C_8H_{11}O_5N_4)_2 + 2HgCl_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Beim Füllen von kaffeidincarbonsaurem Alkali mit Quecksilberchlorid (M., A.). Voluminöser Niederschlag. — $Mn(C_8H_{11}O_5N_4)_2$ (bei 100°). Krystalle. Löst sich, einmal ausgeschieden, nur sehr langsam in Wasser (M., A.).

1-Methyl-4-[methyl-carboxy-amino]-imidazol-carbonsäure-(5)-äthylamid, Homokaffein-carbonsäure-(8) $C_9H_{14}O_5N_4 = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C \cdot N(CH_3) \\ HO_2C \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} C \text{---} N \text{---} CH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, RAKETT, *B.* 61 [1928], 1409. — *B.* Beim Behandeln von 1-Äthyl-theobromin (Syst. No. 4136) mit Alkalilauge bei 30° (VAN DER SLOOTEN, *R.* 15, 189; *C.* 1897 I, 284; *Ar.* 235, 478). — $Cu(C_9H_{13}O_5N_4)_2 + 4H_2O$. Blauer krystallinischer Niederschlag.

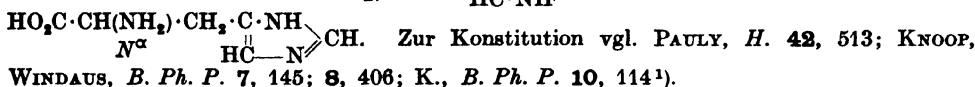
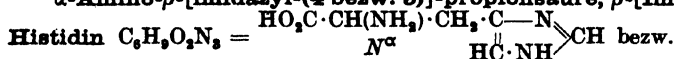
2. Aminoderivat der [Imidazyl-(4 bzw. 5)]-essigsäure $C_8H_6O_4N_2$ (S. 121).

Amino-[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-essigsäure, C-[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-glycin $C_8H_7O_4N_3 = \begin{matrix} HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot C \text{---} N \\ HC \text{---} NH \end{matrix} \text{ bzw. } \begin{matrix} HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot C \cdot NH \\ HC \text{---} N \end{matrix} \text{---} CH$. *V.* In normalem menschlichem Harn (ENGELAND, *H.* 57, 62; *C.* 1908 II, 1273). — Das salzsaure Salz gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat Rotfärbung, mit alkal. Diazobenzolsulfonsäure-Lösung Dunkelrotfärbung. — Pikrolonat $C_8H_7O_4N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 244°, ohne zu schmelzen.

¹ Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erhielt HEYMONS, *B.* 66, 1019 (vgl. auch BILTZ, RAKETT, *B.* 64, 1973) bei der Einw. von Methyljodid auf 8-Methylkaffein das 8-Methylkaffein-jodmethylat-(8) $C_9H_{17}ON_4 \cdot I = CH_3 \cdot NH \cdot OC \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} C \text{---} N \text{---} CH$ [Nadeln mit 1 H_2O (aus Chloroform und Äther); F (wasserfrei): 160° (ZERN) (H.)].

3. Aminoderivat der β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure $C_6H_6O_2N_2$ (S. 122).

α -Amino- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure, β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-alanin,



*Links-drehende Form, l-Histidin*²) $C_6H_6O_2N_2$.

Vorkommen und Bildung.

l-Histidin findet sich in geringer Menge in den etiolierten Keimpflanzen von *Lupinus luteus*, insbesondere in deren Cotyledonen (SCHULZE, H. 28, 467; 30, 283, 290), in den etiolierten Keimpflanzen von *Lupinus albus* (WASSILEW, L. V. St. 55, 56; SCH., CASTORO, H. 38, 229; SCH., H. 47, 520), in einwöchigen normalen und in etiolierten Keimpflanzen von *Vicia sativa* (SCH., H. 30, 252, 257, 263), in einwöchigen etiolierten Keimpflanzen von *Pisum sativum* (SCH., H. 30, 270, 272), in etiolierten Keimpflanzen von *Soja hispida* (SCH., H. 47, 533), in den Knollen von *Solanum tuberosum* (Kartoffel) (SCH., L. V. St. 59, 335). Histidin findet sich ferner im Fleisch mancher Fische (SUZUKI, JOSHIMURA, JAMAKOWA, IRIE, H. 62, 7, 9, 19). Zur Frage des Vorkommens in LIEBIG'schem Fleischextrakt vgl. KUTSCHER, C. 1907 I, 1593; 1908 I, 404; KRIMBERG, H. 58, 422; ENGELAND, C. 1909 I, 566; GULEWITSCH, H. 73 [1911], 445 Anm. 2. Findet sich auch im normalen menschlichen Harn (E., H. 57, 60; C. 1908 II, 1273).

l-Histidin entsteht bei der Hydrolyse von Carnosin (S. 516) mit siedender verdünnter Schwefelsäure (N. LINNEWEH, F. LINNEWEH, H. 189 [1930], 80, 83; vgl. GULEWITSCH, H. 50, 535; 73 [1911], 439). Entsteht bei der Hydrolyse zahlreicher pflanzlicher und tierischer Proteine durch Mineralsäuren (vgl. HEDIN, H. 22, 190, 195; SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 28, 459; vgl. ferner die tabellarischen Zusammenstellungen von ZEMPLEN in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 712; Bd. IX [Berlin 1915], S. 152 und von THOMAS in HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596—599), besonders reichlich bei der Spaltung von Sturin (dem Protamin des Störspernas) mit siedender Schwefelsäure (KOSSEL, H. 22, 182; KO., KUTSCHER, H. 31, 184) und von Hämoglobin mit siedender rauchender Salzsäure (ABDERHALDEN, H. 37, 492; FRÄNKEL, M. 24, 230). Bildet sich auch bei der enzymatischen Hydrolyse der Proteine, so bei der Trypsinverdauung von Sturin (KO., MATHEWS, H. 25, 192) oder Fibrin (KU., H. 25, 199); bei der enzymatischen Verdauung von Casein (BISSEGGGER, STEGMANN, H. 58, 149), findet sich daher im Emmentaler Käse (WINTERSTEIN, THÖNY, H. 38, 32; WI., H. 41, 196, 504) und in reifem Cheddarkäse (VAN SLYKE, HART, C. 1903 I, 657; Am. 29, 379); bei der Selbstgärung der Hefe (KU., H. 32, 70).

Darstellung und Isolierung.

Darstellung von l-Histidin durch Kochen von Hämoglobin bzw. Pferde- oder Rinderblut mit Salzsäure: FRÄNKEL, M. 24, 230; PAULY, H. 42, 514; KNOOP, B. Ph. P. 10, 115; ABDERHALDEN, EINBECK, H. 62, 329; ZEMPLEN in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 715; THIERFELDER und THOMAS in HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 265, 581. — Zur Isolierung von Histidin aus Proteinhydrolysaten wird die Schwerlöslichkeit seiner Quecksilberdoppelsalze oder des Silbersalzes benutzt. Kohlensaures Histidin wird bei Abwesenheit von neutralen Alkalisalzen selbst in sehr verd. Lösungen durch Quecksilberchlorid gefällt (Unterschied und Trennung von Arginin und Lysin) (KOSSEL, H. 25, 176). Histidin wird durch Quecksilbersulfat auch in schwach schwefelsaurer Lösung gefällt (Trennung von Arginin und anderen Aminosäuren) (KO., PATTEN, H. 38, 40). Trennung von Histidin + Arginin vom Lysin durch Fällung der schwefelsauren Lösung mit Silbersulfat und Baryt: KO., KUTSCHER, H. 31, 170; WEISS, H. 53, 110. Trennung des Histidins

¹) Nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde dl-Histidin von PYMAN, Soc. 99, 1386 synthetisch dargestellt und in die aktiven Komponenten gespalten; die links-drehende Form wurde mit dem natürlich vorkommenden Histidin identifiziert.

²) Durch Überführung in Benzoyl-l-asparaginsäure wurde von LANGENBECK, B. 58, 227 für das natürliche Histidin die l-Konfiguration bewiesen.

von Arginin durch Versetzen der sauren Lösung mit etwas überschüssigem Silbernitrat und fraktionierte Fällung mit Barytwasser oder Bariumcarbonat: KO., KV., *H.* 31, 174; W., *H.* 52, 112. Zur Isolierung von Histidin aus Proteinhydrolysaten vgl. ferner STEUDEL in ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 203; THOMAS in HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, S. 577. Zur Isolierung aus Pflanzenextrakten vgl. SCHULZE, *L. V. St.* 59, 346; WINTERSTEIN in ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7, S. 85.

Physikalische Eigenschaften.

l-Histidin bildet blättrige Krystalle (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 253° (Aufschäumen)¹⁾ (FRÄNKEL, *M.* 24, 233). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (KOSSEL, *H.* 22, 184). $[\alpha]_D^{20}$: -39,7° (Wasser; c = 3), +2,1° (1 Mol Histidin + 1 Mol HCl in Wasser; c = 2,6), +7,8° (1 Mol Histidin + 2 Mol HCl; c = 5), +9,5° (1 Mol Histidin + 4 Mol HCl; c = 3,4) (KO., *H.* 28, 382). Elektrisches Leitvermögen bei 25°: KANITZ, *H.* 47, 485. Konstante der basischen Dissoziation der ersten Stufe bei 25° k_b : $5,7 \times 10^{-9}$ (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Hydrolysegrad des Histidin-mono-hydrochlorids), der zweiten Stufe bei 25° k_b : $5,0 \times 10^{-13}$ (berechnet aus dem durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart von Histidin-dihydrochlorid ermittelten Hydrolysegrad des Dihydrochlorids); Konstante der sauren Dissoziation bei 25° k_a : $2,2 \times 10^{-9}$ (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Hydrolysegrad des Natriumsalzes) (KA., *H.* 47, 490). Salzbildung mit sauren Farbstoffen: SUIDA, *H.* 50, 182.

Chemisches und physiologisches Verhalten.

l-Histidin wird durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 160° racemisiert (FRÄNKEL, *B. Ph. P.* 8, 160). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure [Imidazyl-(4 bzw. 5)]-glyoxylsäure (S. 219) (KNOOP, *B. Ph. P.* 10, 117). Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure wurden Essigsäure und Blausäure nachgewiesen (FR., *B. Ph. P.* 8, 159). Ist gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung beständig (HERZOG, *H.* 37, 249; PAULY, *H.* 42, 510). Bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in neutraler Lösung entstehen Kohlendioxyd, Blausäure, Ammoniak und in geringer Menge eine in Soda lösliche, krystallisierte Substanz (HERZOG, *H.* 37, 248). Histidin wird weder durch Natrium + Alkohol (KNOOP, WINDAUS, *B. Ph. P.* 7, 145) noch durch Zinn + Salzsäure (FR., *B. Ph. P.* 8, 158) reduziert. Bei der Einw. von Silbernitrit auf Histidin-mono-hydrochlorid in wäßr. Lösung entsteht unter Stickstoffentwicklung die linksdrehende β -[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-milchsäure (S. 187) (FR., *M.* 24, 239; vgl. KN., WI., *B. Ph. P.* 7, 145; LUTZ, JIRGENSONS, *B.* 65 [1932], 789). Behandeln von Histidin-mono-hydrochlorid in rauchender Salzsäure mit konz. Natriumnitrit-Lösung führt zu α -Chlor- β -[imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure (S. 123) (WI., VOGT, *B. Ph. P.* 11, 407, 408; GERNGROSS, *B.* 42, 404; vgl. FR., *B. Ph. P.* 8, 158; WI., KN., *B. Ph. P.* 8, 407). Histidin-mono-hydrochlorid wird durch Erhitzen auf 255° unter Bildung von Ammoniumchlorid und Kohlendioxyd zersetzt (FR., *M.* 24, 239). Beim Behandeln des Mono-hydrochlorids mit 1 Mol Natriumhypochlorit-Lösung entsteht [Imidazyl-(4 bzw. 5)]-acetaldehyd (Bd. XXIV, S. 88) (LANGHELD, *B.* 42, 2373; D.R.P. 226226; *C.* 1910 II, 1104; *Frdl.* 10, 40). Histidin ist gegen siedendes Barytwasser beständig (FR., *M.* 24, 234, 241); zur Einw. von Barytwasser bei erhöhter Temperatur unter Druck vgl. FR., *M.* 24, 241; *B. Ph. P.* 8, 161; WI., KN., *B. Ph. P.* 8, 408. Beim Erwärmen mit Hydroxylamin und überschüssiger Salzsäure im Wasserbad erhält man eine krystallisierte Verbindung (HERZOG, *H.* 37, 248); salzsaures Histidin wird durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in Alkohol nicht angegriffen (FR., *M.* 24, 241). — Wasserfreies Histidin-mono-hydrochlorid (PAULY, *H.* 42, 514) oder Histidin-dihydrochlorid (E. FISCHER, CONE, *A.* 363, 108) wird durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure in [l-Histidin]-methylester übergeführt. Histidin liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure N^α-Formyl-l-histidin (FR., C., *A.* 363, 116). Beim Behandeln von Histidin-mono-hydrochlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid und Alkali entsteht N^α-Benzoyl-l-histidin (FR., *B. Ph. P.* 8, 160; vgl. GERNGROSS, *H.* 108 [1920], 53). Die Einw. von β -Naphthalinsulfochlorid in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge führt zu 1.N^α-Di- β -naphthalinsulfonyl-l-histidin (P., *H.* 42, 509, 515). Histidin bindet Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 431). Liefert in sodaalkalischer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure einen kirschroten Azofarbstoff, dessen Farbe beim Ansäuern in Orange umschlägt (P., *H.* 42, 517; P., BINZ, *C.* 1904 II, 1582).

l-Histidin schmeckt etwas bitter bis fade (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* 77 [1912], 447). Zum physiologischen Verhalten von Histidin vgl. ZEMPLEN in ABDERHALDEN, Biochemisches

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] gibt PYMAN (*Soc.* 99, 1397, 1400) für l-Histidin den Zersetzungspunkt: 287—288° (korr.) an.

Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 716; Bd. IX [Berlin 1915], S. 154; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 268.

Nachweis und Bestimmung.

Zum Nachweis von Histidin sind seine Farbreaktionen geeignet. Trägt man in eine Lösung von Histidin in verd. Salzsäure unter gelindem Erwärmen etwas Kaliumchlorat ein, dampft fast zur Trockne, setzt eine Spur Salpetersäure enthaltendes Chlorwasser zu, dampft wieder zur Trockne ein und behandelt mit Ammoniakdampf, so tritt lebhaftes Rotfärbung auf, die auf Zusatz von wenig Natronlauge in Rotviolett übergeht (WEIDELSCHE REAKTION) (FRÄNKEL, *M.* 24, 243). Versetzt man eine wäbr. Lösung von Histidin oder Histidinsalz mit Bromwasser bis zu bleibender gelblicher Färbung und erhitzt, so wird die Lösung zunächst farblos und nimmt dann eine rötliche, später dunkelweinrote Färbung an; schließlich scheiden sich schwarze amorphe Teilchen ab; freies Alkali verhindert die Reaktion; in einer Verdünnung von 1:1000 entsteht noch eine charakteristische Färbung (KNOOP, *B. Ph. P.* 11, 356). Eine Lösung von Histidin gibt beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd und einer Spur Kupfersulfat Violett färbung, die allmählich in Rot übergeht (Biuret-Reaktion) (HERZOG, *H.* 37, 248). Man versetzt die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Soda-Lösung und fügt eine sodaalkalische Lösung von frisch bereiteter diazotierter Sulfanilsäure hinzu; es tritt sofort oder nach wenigen Minuten eine dunkelkirschrote Färbung auf, die beim Ansäuern in reines Orange übergeht; die Empfindlichkeitsgrenze liegt unterhalb einer Verdünnung von 1:100000 (blaßes Hellrot); von anderen Eiweißspaltprodukten gibt nur Tyrosin eine ähnliche Färbung (PAULY, *H.* 42, 517). — Zur quantitativen Bestimmung von Histidin kann man sich des schwer löslichen Pikrolonats $C_6H_5O_2N_3 + C_{10}H_8O_2N_4$ bedienen (WEISS, *H.* 52, 113; vgl. BRIGL, *H.* 64 [1910], 337). Über verschiedene Bestimmungsmethoden für Histidin vgl. ferner ZEMPLÉN in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 716; VAN SLYKE, STEUDEL und GUGGENHEIM in ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 68, 206, 211, 430; THOMAS in HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 590, 593; vgl. a. die Angaben über Isolierung von Histidin aus Proteinhydrolysaten und Pflanzenextrakten, S. 513—514.

Salze.

$Ag_2C_6H_7O_2N_3 + H_2O$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Löslich in Ammoniak (HEDIN, *H.* 22, 194). — $C_6H_5O_2N_3 + HCl + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Rhombisch (bisphenoidisch?) (BAUER, *H.* 22, 182, 285; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 605). Verliert das Kristallwasser erst bei 140° (FRÄNKEL, *M.* 24, 232), im Vakuum bei 165° (ABDERHALDEN, EINBECK, *H.* 62, 330). F: 255° (A., *Er.* *H.* 62, 330). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (H., *H.* 22, 193). $[\alpha]_D^{25} + 1,7^\circ$ (Wasser; p = 8) (A., *Er.*); über optische Drehung s. a. bei den physikalischen Eigenschaften der Base (S. 514). — $C_6H_5O_2N_3 + 2HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure) (KUTSCHER, *H.* 28, 384). Rhombisch (bisphenoidisch) (SCHWANTKE, *H.* 28, 386; 29, 492; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 606). F: 245° (A., *Er.* *H.* 62, 330). $[\alpha]_D^{25} + 7,6^\circ$ (Wasser; p = 8) (A., *Er.*); über optische Drehung s. a. bei den physikalischen Eigenschaften der Base (S. 514). Geht beim Kochen in wäbr. Lösung in das Monohydrochlorid über (A., *Er.*). — $C_6H_5O_2N_3 + 2HNO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 149—152° (FR., *M.* 24, 243). — Pikrolonate: $C_6H_5O_2N_3 + C_{10}H_8O_2N_4$. B. Beim Behandeln einer wäbr. Histidin-Lösung mit einer alkoh. Lösung von 1 Mol Pikrolonsäure (KOSSEL, PRINGLE, *H.* 49, 319; WEISS, *H.* 52, 113; BRIGL, *H.* 64 [1910], 337, 339; vgl. STEUDEL, *H.* 44, 158). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 232° (B.). Löslich in 80 Tln. heißem, in 500 Tln. kaltem Wasser (B.). — $C_6H_5O_2N_3 + 2C_{10}H_8O_2N_4$. B. Beim Behandeln von Histidin-mono- oder di-hydrochlorid mit Pikrolonsäure (A., *Er.* *H.* 62, 331; vgl. ST., *H.* 37, 220; B., *H.* 64, 339 Anm., 340). Orangegelbe Krystalle. Schwarzt sich gegen 225°, zersetzt sich bei 265° (A., *Er.*). 1 Tl. löst sich in 150 Tln. kochendem Wasser (A., *Er.*). — $C_6H_5O_2N_3 + HCl + CdCl_2$. Krystalle. F: 270—275° (Aufschäumen) (SCHENCK, *H.* 43, 73). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Methanol und Alkohol auch in der Hitze (SCH.; vgl. KUTSCHER, *C.* 1908 I, 404).

Funktionelle Derivate des l-Histidins.

[l-Histidin]-methylester $C_7H_{11}O_2N_3 = N_2C_6H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von wasserfreiem Histidin-monohydrochlorid (PAULY, *H.* 42, 514) oder von Histidindihydrochlorid (E. FISCHER, CONE, *A.* 363, 108) mit methylalkoholischer Salzsäure; um den freien Methyl ester zu erhalten, behandelt man das entstandene Hydrochlorid mit Natrium-methylat-Lösung (F., C.). — Öl. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 100° in das cyclische Di-lactam des Histidins ($N_2C_6H_7 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \nearrow NH \cdot CO \\ \searrow CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5N_2$) (Syst. No. 4187) über

(F., SUZUKI, *B.* **36**, 4184; *C.* **1905 I**, 355). — $C_7H_{11}O_3N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Prismen (aus Methanol). Rhombisch (sphenoidisch) (SCHWANTKE, *H.* **42**, 515). F: 196° (unkorr.) (P.).

1.N^α-Dipikryl-1-histidin $C_{18}H_{11}O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N_2C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von Pikrylchlorid auf Histidin in Toluol (HIRAYAMA, *H.* **59**, 292). — Nadeln.

N^α-Formyl-1-histidin $C_7H_9O_3N_2 = N_2C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Histidin mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, CONE, *A.* **363**, 116). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: gegen 203° (korr.; Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, sonst fast unlöslich. — Gibt mit diazotierter Sulfanilsäure eine tiefrote Färbung.

N^α-[d-α-Brom-isocapronyl]-1-histidin $C_{13}H_{18}O_3N_3Br = N_2C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von d-α-Brom-isocapronylchlorid (Bd. II, S. 330) auf [1-Histidin]-methylester in Chloroform und Behandeln des entstandenen Methylesters mit Natronlauge (E. FISCHER, CONE, *A.* **363**, 109, 111). — Krystalle (aus Wasser). F: 118° (korr.); schmilzt, einige Zeit an der Luft aufbewahrt, um $2-3^\circ$ niedriger. Leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Petroläther; leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Aufbewahren mit 25%igem Ammoniak N^α-[1-Leucyl]-1-histidin.

Methylester $C_{13}H_{20}O_3N_3Br = N_2C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Sechseckige Tafeln oder abgestumpfte Oktaeder (aus Essigester). F: 175° (korr.) (E. FISCHER, CONE, *A.* **363**, 111). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Äther und kaltem Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, löslich in kalten verdünnten Mineralsäuren.

N^α-Benzoyl-1-histidin $C_{13}H_{13}O_3N_3 = N_2C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Histidin-monohydrochlorid und überschüssigem Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (FRÄNKEL, *B. Ph. P.* **8**, 160). — Wasserhelle Krystalle mit $1H_2O$ (F.). F: 249° (korr.) (Zers.) (PAULY, *B.* **43** [1910], 2254; GERNGROSS, *H.* **108** [1920], 54). Unlöslich in Wasser und organischen Mitteln; leicht löslich in Alkalien (F.).

N^α-[β-Amino-propionyl]-1-histidin, N^α-[β-Alanyl]-1-histidin, Carnosin, Ignotin $C_9H_{14}O_4N_4 = N_2C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35** [1918], 265, 271. — *V.* In frischem Rindfleisch (KRIMBERG, *H.* **48**, 412, 417) und in LIEBIG'schem Fleischextrakt (GULEWITSCH, AMIRADZBI, *B.* **33**, 1902; *H.* **30**, 566; vgl. KUTSCHER, *C.* **1905 II**, 1550; *G.*, *H.* **50**, 204). Im Fleisch mancher Fische (SUZUKI, JOSHIMURA, JAMAKAWA, IRIE, *H.* **62**, 8, 16, 22, 33). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt je nach Schnelligkeit des Erhitzens bei $241-245^\circ$ unter Zersetzung ¹⁾ (*G.*, *H.* **50**, 205). Leicht löslich in Wasser; aus der wäßr. Lösung durch Alkohol fällbar (*G.*, *A.*); merklich löslich in heißem verdünntem Alkohol (*G.*). Die wäßr. Lösung zeigt starke alkalische Reaktion (*G.*, *A.*). — Carnosin wird beim Erhitzen mit Barytwasser auf $130-140^\circ$ in fast inaktives Histidin übergeführt (*G.*, *H.* **50**, 535; **73** [1911], 439). Wird aus der wäßr. Lösung seines Nitrats durch Phosphorwolframsäure gefällt (*G.*, *A.*). Carnosinnitrat gibt mit der äquimolekularen Menge Silbernitrat auf Zusatz von Barytwasser oder Alkalilauge einen voluminösen weißen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak entsteht keine Fällung; in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat erzeugt jedoch Ammoniak einen in überschüssigem Ammoniak leicht löslichen Niederschlag (*G.*, *A.*; *G.*, *H.* **50**, 206; **51**, 259; **52**, 527; vgl. KU., *C.* **1905 II**, 1550; *H.* **50**, 445; **51**, 545). Über das Verhalten zu anderen Fällungsreagenzien vgl. *G.*, *H.* **50**, 205; *K.*, *C.* **1906 II**, 148. — Physiologisches Verhalten: KU., LOHMANN, *C.* **1906 II**, 1448. — $C_9H_{14}O_4N_4 + CuO$ (bei 125°). Tiefblaue, mikroskopische Tafeln. Zersetzt sich bei 220° , ohne zu schmelzen (*G.*, *A.*). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $C_9H_{14}O_4N_4 + Ag_2O$. Weiße Masse. Zersetzt sich bei ca. 195° (*G.*, *A.*). In 1 l Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur 0,067 g Salz; etwas leichter löslich in heißem Wasser. Lichtempfindlich. — $C_9H_{14}O_4N_4 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: $212,5-213,5^\circ$ (Zers.) ¹⁾ (*G.*, *H.* **50**, 206). Sehr leicht löslich in Wasser (*G.*, *A.*). $[\alpha]_D^{25} + 23,6^\circ$ (Wasser; $c = 3,3$) ¹⁾ (*G.*, *H.* **50**, 206).

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird von GULEWITSCH, *H.* **87**, 3, 5, 8 für das reine Carnosin F: $246-250^\circ$ (Zers.), für sein Nitrat F: 222° (korr.) (Zers.); $[\alpha]_D^{25} + 24,1^\circ$ (Wasser; $c = 1,5$), $+ 23,3^\circ$ (Wasser; $c = 5$) angegeben.

N^α-[1-Leucyl]-l-histidin $C_{13}H_{20}O_3N_4 = N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man läßt N^α-[d-α-Brom-isocapronyl]-l-histidin mit 25%igem wäßrigem Ammoniak 3 $\frac{1}{2}$ Tage bei 25° stehen (E. FISCHER, CONE, *A.* **363**, 112). — Stäbchen oder Platten mit 1 H₂O (aus Wasser), Nadeln (aus Methanol). Verliert das Krystallwasser bei 100° unter 15—20 mm Druck. F (wasserfrei): ca. 178° (korr.) (Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: +32,1° (Wasser; p = 5). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und in Alkalien. — Wird durch 20%ige Salzsäure bei 100° zu l-Leucin und l-Histidin verseift. — $CuCl_2 \cdot H_{16}O_3N_4 + 4H_2O$. Tiefviolettblaue Krystalle. Verliert das Krystallwasser teilweise beim Trocknen über Schwefelsäure, wobei die Farbe zunächst in Reinblau, nach längerer Zeit in Lila übergeht. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser und Alkohol mit violettblauer Farbe, leicht in Alkalien und Säuren.

N^α-[1-Histidyl]-l-histidin $C_{13}H_{16}O_3N_6 = N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_3H_3N_2$. Vielleicht teilweise razemisierte Verbindung. — *B.* Durch Behandeln des cyclischen Dilactams des Histidins $N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot C_3H_3N_2$ (Syst. No. 4187) mit 1 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **38**, 4185). — Pikrat $C_{13}H_{16}O_3N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe, wasserhaltige (?) Prismen (aus Wasser), die beim Erhitzen im Vakuum auf 80° orangegelb werden. F: 165—175° (unkorr.); zersetzt sich bei höherer Temperatur. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und siedendem Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

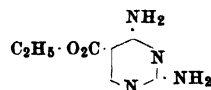
1.N^α-Di-β-naphthalinsulfonyl-l-histidin $C_{28}H_{21}O_6N_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln einer natronalkalischen Histidin-Lösung mit einer ätherischen Lösung von β-Naphthalinsulfochlorid (PAULY, *H.* **42**, 515). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 149—150° (unkorr.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in konz. Salzsäure, leicht löslich in Alkalien.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_4O_2N_2$.

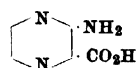
1. *Aminoderivat der Pyrimidin-carbonsäure-(5)* $C_5H_4O_2N_2$ (S. 125).

2.4-Diamino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_7H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Diimino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester, S. 257.



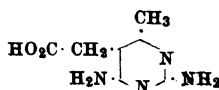
2. *Aminoderivat der Pyrazincarbonsäure* $C_5H_4O_2N_2$ (S. 125).

3-Amino-pyrazin-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Imino-dihydropyrazin-carbonsäure-(2), S. 218.



2. Aminoderivat der [4-Methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_7H_8O_2N_2$.

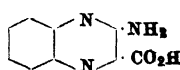
[2.6-Diamino-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_7H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit [2.6-Diimino-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, S. 262.



c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

1. Aminoderivat der Chinoxalin-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_2N_2$.

3-Amino-chinoxalin-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Imino-3.4-dihydro-chinoxalin-carbonsäure-(2) S. 228.

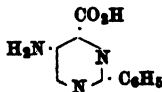


2. Aminoderivat der 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (S. 136).

1-Phenyl-3-methyl-5-[4-amino-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HO_2C \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} C \cdot CH_3$. **B.** Bei der Reduktion von 1-Phenyl-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) (S. 138) mit heißer salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (KNORR, JÖDIOKE, *B.* 18, 2259; vgl. KNORR, *B.* 28, 113 Anm. 1). — Krystallinische Flocken. F: 251°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Säuren und Alkalilösungen. Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab.

d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

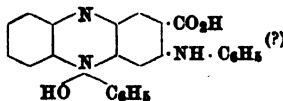
5-Amino-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Erhitzen von 5-Brom-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) (S. 141) mit Ammoniak im Rohr auf 180—200° (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* 35, 3167). — Gelbe Blättchen (aus Wasser); Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. — $C_{11}H_9O_2N_3 + HCl$. Citronengelber Niederschlag. F: 183°. Wird von kaltem Wasser oder siedendem Alkohol zerlegt.



e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

1. Aminoderivat der Phenazin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2N_2$.

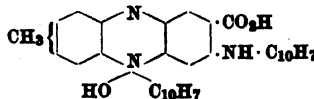
3-Anilino-phenazin-carbonsäure-(2)-hydroxyphenylat-(10) (P), **N-Phenyl-aposafranin-carbonsäure-(2) (P)** $C_{25}H_{19}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.



Anhydrobase $C_{23}H_{17}O_2N_2$. **B.** Beim Kochen von 1 Tl. [2-Chlor-benzol]-<1azo5>-salicylsäure (Bd. XVI, S. 246) mit 4 Tln. Anilin (HEWITT, STEVENSON, *Soc.* 69, 1260; vgl. H., *Str.*, *B.* 31, 1786 Anm.). — Violettes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Toluol, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform; die Lösungen in Alkohol, Chloroform und Aceton sind violett, die Lösungen in Äther, Schwefelkohlenstoff und Toluol rot; unlöslich in Alkalien und in verd. Säuren; löslich in konz. Schwefelsäure und in Eisessig mit dunkelblauer Farbe (H., *Str.*, *Soc.* 69, 1260, 1261).

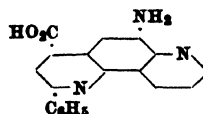
2. Aminoderivat der 6(oder 7)-Methyl-phenazin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_2N_2$.

3-α-Naphthylamino-6(oder 7)-methyl-phenazin-carbonsäure-(2)-[hydroxy-α-naphthylat]-(10) (P) $C_{24}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. **B.** Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. [3-Brom-toluol]-<4azo5>-salicylsäure (Bd. XVI, S. 250) mit 4 Tln. α-Naphthylamin und 1 Tl. salzsaurer α-Naphthylamin auf 150—160° (HEWITT, STEVENSON, *B.* 31, 1786). — Chlorid $C_{24}H_{20}O_2N_2 \cdot Cl$. Violettes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, löslich in Aceton mit rötlicher, in Eisessig mit violetter, in Alkohol mit violett-blauer, in Nitrobenzol mit blauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig blauer Farbe. — Bromid $C_{24}H_{20}O_2N_2 \cdot Br$ (bei 110°). Krystallpulver. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Sulfat $(C_{24}H_{20}O_2N_2)_2SO_4$ (bei 110°). Violette Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Nitrat $C_{24}H_{20}O_2N_2 \cdot NO_3$. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in Wasser.

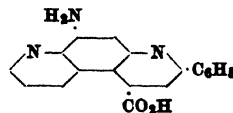


f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2N_2$.Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{19}H_{15}O_2N_2$.1. Aminoderivat der 6-Phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) $C_{19}H_{15}O_2N_2$ (S. 153).

10-Amino-6-phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) $C_{19}H_{15}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 10-Nitro-6-phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) (S. 154) mit Zinnchlorür + Salzsäure (WILLGERODT, v. NEANDER, B. 33, 2931). — Bräunliches Pulver (aus Alkohol). F: 302–303° (unkorr.). Unlöslich in Wasser und Äther. — $2C_{19}H_{15}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

2. Aminoderivat der 2-Phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) $C_{19}H_{15}O_2N_2$ (S. 154).

9-Amino-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) $C_{19}H_{15}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 9-Nitro-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (S. 155) mit Zinnchlorür + Salzsäure (WILLGERODT, JABLONSKI, B. 33, 2921). — Gelbe krystallinische Masse. F: 293° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien. — Gibt beim Diazotieren und Verkothen der Diazoniumverbindung 9-Oxy-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (S. 196).



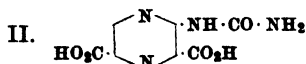
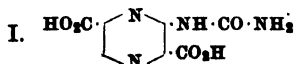
2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.1-Methyl-4-[methyl-carboxy-amino]-imidazol-dicarbonsäure-(2.5)-methylamid-(5), Kaffeidin-dicarbonsäure-(2.8) $C_9H_{11}O_5N_4$ =

$CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BILTZ, RAKETT, B. 61 [1928], $HO_2C \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CO_2H$.

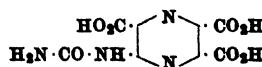
1410. — B. Aus Kaffein-carbonsäure-(8)-amid $CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. $OC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CO \cdot NH_2$).

No. 4173) beim Kochen mit 11%iger Natronlauge (EINHORN, BAUMEISTER, B. 31, 1138). — Krystallinischer Niederschlag mit $1H_2O$. F: 141° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser Kaffeidin (S. 209). — $Na_2C_9H_{10}O_5N_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Verliert bei 120° 2 Mol Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_9H_{10}O_5N_4$. Amorph. Färbt sich bei 100° gelblich.

b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.3-Ureido-pyrazin-dicarbonsäure-(2.5 oder 2.6) $C_7H_6O_5N_4$, Formel I oder II, ist desmotrop mit 3-[Aminoformyl-imino]-dihydropyrazin-dicarbonsäure-(2.5 oder 2.6), S. 268.

3. Aminoderivate der Tricarbonsäuren.

6-Ureido-pyrazin-tricarbonsäure-(2.3.5) $C_8H_6O_7N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-[Aminoformyl-imino]-dihydropyrazin-tricarbonsäure-(2.3.5), S. 274.



J. Amino-oxy-carbonsäuren.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-4} O_3 N_2$.

α -Dimethylamino- β -[2-mercapto-imidazolyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure- N^a -hydroxymethylat, (Ammoniumbase des Ergothioneins) $C_9 H_{17} O_3 N_3 S =$
 $HO_2C \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{||}{HC} \cdot NH}{\underset{\underset{||}{HC}}{C=N}} \cdot C \cdot SH$ bezw.

$HO_2C \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{||}{HC} \cdot NH}{\underset{\underset{||}{HC}}{C=N}} \cdot C \cdot SH$ ist desmotrop mit α -Dimethylamino- β -[2-thion- Δ^4 -imidazoliny]-(4)]-propionsäure-hydroxymethylat, S. 521.

Disulfid aus Ergothionein $C_{18} H_{32} O_6 N_6 S_2 =$

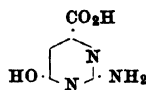
$\left\{ HO_2C \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{||}{HC} \cdot NH}{\underset{\underset{||}{HC}}{C=N}} \cdot C \cdot S - \right\}_2$ bezw. desmotrope Formen. — Dijodid $C_{18} H_{30} O_4 S_2 N_6 I_2$. Zur Konstitution vgl. BARGER, EWINS, *Soc.* **99** [1911], 2337. B. Aus einem Salz des Ergothioneins durch Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (TANRETT, *A. ch.* [8] **18**, 122; BARGER, EWINS, *Soc.* **99** [1911], 2337). Wurde nur in Form von Mischkrystallen mit Jod isoliert (T.; B., E., *Soc.* **99**, 2338 Anm. 1).

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_3 N_2$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_5 H_4 O_3 N_2$.

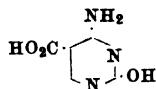
1. *Aminoderivat der 6-Oxy-pyrimidin-carbonsäure - (4)* $C_5 H_4 O_3 N_2$.

2-Amino-6-oxy-pyrimidin-carbonsäure-(4) $C_5 H_4 O_3 N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 254.

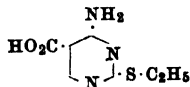


2. *Aminoderivat der 2-Oxy-pyrimidin-carbonsäure - (5)* $C_5 H_4 O_3 N_2$.

4-Amino-2-oxy-pyrimidin-carbonsäure-(5) (Cytosin-carbonsäure-(5)) $C_5 H_4 O_3 N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 256.



4-Amino-2-äthylmercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_7 H_6 O_2 N_2 S$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Äthylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 275.

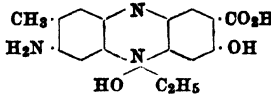


c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-18} O_3 N_2$.

1. *Aminoderivat der 6-Oxy-phenazin-carbonsäure-(2)* $C_{13} H_8 O_3 N_2$.

7-Amino-6-oxy-phenazin-carbonsäure-(2) $C_{13} H_8 O_3 N_2$, $H_2N \cdot$ $\cdot CO_2H$ s. nebenstehende Formel. B. Aus dem salzsauren Salz der 3.4-Di-amino-benzoesäure durch Behandeln mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4032). — Schmilzt nicht bis 360°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Eisessig mit braunroter, leicht löslich in Alkalilauge mit rotstichig gelbbrauner Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin bei Gegenwart von Benzoesäure Homofluorindin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4173).

2. Aminoderivat der 3-Oxy-7-methyl-phenazin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_3N_2$.

6-Amino-3-oxy-7-methyl-phenazin-carbonsäure-(2)-hydroxyäthylat-(10) $C_{16}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. — CH_3  CO_2H
 Chlorid $C_{16}H_{16}O_3N_3 \cdot Cl$. B. Das Chlorid entsteht, wenn man das H_2N durch gemeinsame Oxydation eines Gemisches von 5-Amino-salicylsäure und 2-Amino-4-äthylamino-toluol mit Natriumhypochlorit-Lösung oder Chlorkalk-Lösung erhaltene Indophenol mit Eisenchlorid und Soda-Lösung kocht und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure behandelt (Höchstler Farbw., D. R. P. 189078; C. 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 515). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und bläulichem Schein, in verd. Schwefelsäure mit roter, in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.

K. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

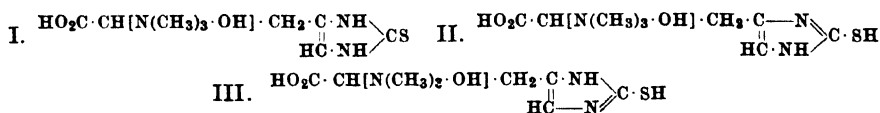
a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-4} O_3 N_2$.

1. Aminoderivat der Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_3N_2$ (S. 205).

1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_3N_2$ =
 $H_2N \cdot HC \text{---} C \cdot CO_2H$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-4-imino-pyrazolidin-carbon-
 säure-(3), S. 245.

2. Aminoderivat der β -[2-Oxo- Δ^4 -imidazoliny]-(4)]-propionsäure $C_6H_8O_3N_2$.

α -Dimethylamino- β -[2-thion- Δ^4 -imidazoliny]-(4)]-propionsäure-hydroxy-methylat bzw. α -Dimethylamino- β -[2-mercapto-imidazyl-(4 bzw. 5)]-propionsäure- N^{α} -hydroxymethylat $C_6H_{11}O_3N_2S$, Formel I bzw. II bzw. III, Ammoniumbase des



Ergothioneins. Zur Konstitution vgl. BARGER, EWINS, *Soc.* 99 [1911], 2336. — V. Findet sich (vermutlich in Form des Anhydrids, s. u.) im Mutterkorn (CH. TANRET, *C. r.* 149, 222; *A. ch.* [8] 18, 114). Isolierung aus Mutterkorn: CH. T.; G. TANRET, *Bl.* [4] 31 [1922], 446; EAGLES, *Am. Soc.* 50 [1928], 1386. — Die Salze geben beim Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung das Disulfid (S. 520) (CH. T.). — Anhydrid, Ergothionein $C_6H_{15}O_3N_2S =$
 $O \cdot OC \cdot CH[N(CH_3)_3] \cdot CH_2 \cdot C_3H_7SN_2$. Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) (CH. T.). Monoklin (WYRUBOW, *C. r.* 149, 223; *A. ch.* [8] 18, 117). Verliert das Krystallwasser beim Aufbewahren über Schwefelsäure und nimmt es an der Luft wieder auf (CH. T.). F: ca. 290° (Zers.; MAQUENNEScher Block) (CH. T.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser; löslich in 8,6 Tln. Wasser von 20°; ziemlich leicht löslich in verd., sehr schwer in konz. Alkohol; kaum löslich in siedendem Methanol, unlöslich in Äther und Chloroform (CH. T.). $[\alpha]_D^{20} + 110^\circ$ (Wasser) (CH. T.). Ist gegen Lackmus neutral (CH. T.). — Salze $C_6H_{15}O_3N_2SN_2 \cdot Ac$ bzw. $C_6H_{15}O_3N_2S + HAc$. — $C_6H_{15}O_3N_2S + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (bisphenoidisch) (W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 1006). Schmilzt wasserfrei bei 250° (MAQUENNEScher Block) (CH. T.). Löslich in nicht ganz 3 Tln. Wasser von 16°, in 11,5 Tln. Alkohol von 80°, sehr leicht löslich in Methanol. $[\alpha]_D^{20} + 88,5^\circ$ (CH. T.). Färbt sich langsam beim Aufbewahren an der Luft

und am Licht, schneller in wäßriger und alkoholischer Lösung. — $2C_9H_{15}O_3N_3S + HI + 2H_2O$. Krystalle. Rhombisch (bisphenoidisch) (W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 1007). F: ca. 100° (Zers.) (Ch. T.). $[\alpha]_D^{20}$: +77,7° (Ch. T.). — $2C_9H_{15}O_3N_3S + H_2SO_4 + 2H_2O$. F: ca. 265° (Zers.) (Ch. T.). Löslich in 7 Tln. Wasser von 10°. $[\alpha]_D^{20}$: +87,4°. — $C_9H_{15}O_3N_3S + H_2PO_4$. Nadeln. F: 290—293° (Zers.) (Ch. T.). Löslich in 20 Tln. Wasser von 20°. $[\alpha]_D^{20}$: +83,8°. — Silbersalz: Ch. T. — $C_9H_{15}O_3N_3S + HCl + HgCl_2$. Nadeln. Löslich in 180 Tln. kaltem Wasser, bedeutend leichter löslich in siedendem Wasser (Ch. T.).

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_6H_4O_3N_2$.

1. Aminoderivat der Pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) $C_6H_4O_3N_2$.

2-Amino-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) $C_6H_4O_3N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ \text{CO} \text{---} NH \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 254.

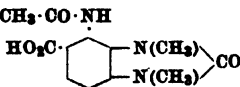
2. Aminoderivat der Pyrimidon-(2)-carbonsäure-(5) $C_6H_4O_3N_2$.

4-Amino-pyrimidon-(2)-carbonsäure-(5) (Cytosin-carbonsäure-(5)) $C_6H_4O_3N_2 = HO_2C \cdot C \begin{smallmatrix} C(NH_2) \cdot N \\ CH \text{---} NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 256.

c) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

1. Aminoderivat der Benzimidazolone-carbonsäure-(5) $C_8H_6O_3N_2$ (S. 225).

1,3-Dimethyl-4-acetamino-benzimidazolone-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Acet-amino-1,2,3,5-tetramethyl-benzimidazoliumjodid durch Behandeln mit Bleiacetat in Alkohol und Oxydation des entstandenen Acetats mit Permanganat, zuerst bei 45—50°, dann bei 85° (PINNOW, B. 34, 1134). — Prismen (aus Eisessig + Alkohol). Ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in heißem Eisessig, mäßig löslich in kaltem Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

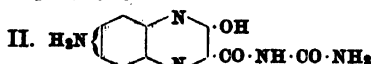
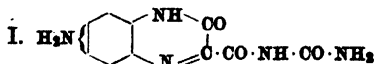


2. Aminoderivat der 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinazolin-carbonsäure-(4) $C_8H_6O_3N_2$.

3-Phenyl-4-amino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinazolin-carbonsäure-(4) $C_{18}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} C(NH_2)(CO_2H) \cdot N \cdot C_6H_5 \\ NH \text{---} CO \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-imid, Bd. XIV, S. 649.

d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

6 (oder 7)-Amino-chinoxalon-(3)-carbonsäure-(2)-ureid bezw. 6 (oder 7)-Amino-3-oxy-chinoxalin-carbonsäure-(2)-ureid $C_{10}H_6O_3N_2$, Formel I bezw. II. B. Aus



1,2,4-Triamino-benzol und Alloxan in wäßr. Lösung (HINSBERG, A. 292, 256). — Gelbe Krystalle. Ist bis 300° noch nicht geschmolzen. Kaum löslich in Wasser, Äther und Benzol; schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit schwach gelbgrüner Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Spaltet beim Erwärmen mit Alkalilauge Ammoniak ab.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

5-Amino-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4) (**5-Amino-uracil-carbonsäure-(4)**) $C_4H_5O_4N_3 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CO_2H) \cdot NH \\ \diagdown CO \quad \quad NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 264.

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

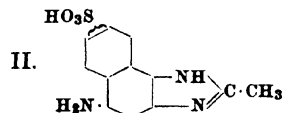
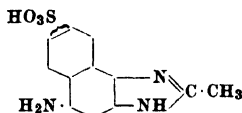
4.5-Diamino-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diamid $C_5H_{10}O_5N_6 = (H_2N \cdot CO)(NH_2)C \cdot NH > CO$. B. Aus 4.5-Diäthoxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, A. 306, 55). — Krystallwarzen. Schmilzt nicht bis 290°. Färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb.

L. Amino-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-14} O_3 N_2 S$.

4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(6' oder 7')¹⁾ $C_{13}H_{11}O_3N_2S$, Formel I bzw. II. B. Aus dem Sulfat des 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':



4.5-imidazols] durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3 -Gehalt), anfangs unter Kühlung, später bei 60° (GALLINEK, B. 33, 2315; vgl. MELDOLA, STREITFELD, Chem. N. 82, 265). — Tafeln oder Prismen mit ca. 1 H_2O (aus Wasser); Nadeln mit ca. 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). — Verwendung zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen: G. — Salze: G.

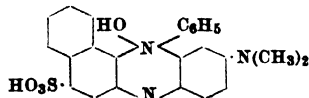
b) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-22} O_3 N_2 S$.

Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{16}H_{10}O_3N_2S$.

1. *Aminoderivat der 1.2-Benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)* $C_{16}H_{10}O_3N_2S$.

7-Dimethylamino-1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(9) $C_{24}H_{21}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel.

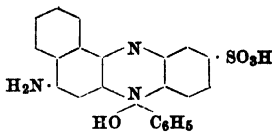
— Anhydroform $C_{24}H_{19}O_3N_3S$. B. Aus Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(9)] bei der Einw. von Dimethylamin in alkoh. Lösung; man läßt die Lösung an der Luft verdunsten (KEHRMANN, LOCHER, B. 31, 2435). Kupferglänzende, dunkelvioletten Nadeln (aus Essigsäure). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol und Essigsäure mit bläuvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die beim Verdünnen in Violettblau übergeht.



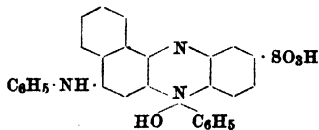
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. Aminoderivate der 1.2-Benzo-phenazin-sulfonsäure-(7) $C_{18}H_{10}O_3N_2S$.

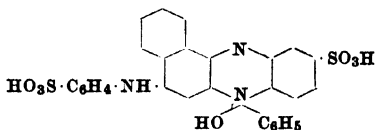
3-Amino-1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(7)-hydroxyphenylat-(10), Rosindulin-sulfonsäure-(2) $C_{25}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Durch Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) in verd. Alkohol (BASF, D. R. P. 85757; *Frdl.* 4, 442). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (23% SO_3 -Gehalt) auf 90° in eine leicht lösliche Sulfonsäure übergeführt.



3-Anilino-1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(7)-hydroxyphenylat-(10), N-Phenyl-rosindulin-sulfonsäure-(2) $C_{28}H_{21}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) in verd. Alkohol (BASF, D. R. P. 79953; *Frdl.* 4, 440). — Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich. — Wird beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in eine in Wasser lösliche Disulfonsäure übergeführt.

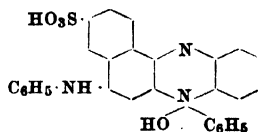


3-[4-Sulfo-anilino]-1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(7)-hydroxyphenylat-(10), N-[4-Sulfo-phenyl]-rosindulin-sulfonsäure-(2) $C_{28}H_{21}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-sulfo-anil]-(4) mit 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) in verd. Alkohol (BASF, D. R. P. 79953; *Frdl.* 4, 440). — Leicht löslich in Wasser. Das krystalline Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich.

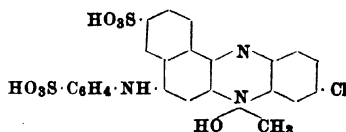


3. Aminoderivate der [Benzo-1'2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(4') $C_{16}H_{10}O_3N_2S$ (S. 291).

3-Anilino-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(4')-hydroxyphenylat-(10)²⁾, N-Phenyl-rosindulin-sulfonsäure-(8) $C_{28}H_{21}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel¹⁾. B. Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (PETERS, D. R. P. 59180; *Frdl.* 3, 341) oder aus 1-Nitroso-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (KALLE & Co., D. R. P. 72343; *Frdl.* 3, 347) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 125–130° bzw. auf 150–160°. — Bronze glänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (P.; K. & Co.). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge im Rohr auf 220° 8-Oxy-rosindon (Bd. XXIII, S. 542) (O. FISCHER, HEPP, A. 286, 217). Sulfurierung: P., D. R. P. 59180, 64993; *Frdl.* 3, 342, 343; K. & Co.



6-Chlor-3-[4-sulfo-anilino]-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(4')-hydroxymethylat-(10) $C_{25}H_{16}O_5N_3ClS_2$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform $C_{23}H_{16}O_6N_3ClS_2$. B. Man verreibt das Dikaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) mit dem Natriumsalz der Sulfanilsäure in wenig Wasser, erwärmt das entstandene, nicht näher beschriebene Salz der 4-[4-Sulfo-anilino]-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) mit salzsaurem N²-Methyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad und fällt mit Salzsäure (KEHRMANN, MÜLLER, B. 34, 1098). Goldglänzende, rote Krystalle mit 1 H₂O (aus Salzsäure). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichgrün und scheidet beim Verdünnen rote Flocken aus. Löslich in Ammoniak, Alkaliläugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit rotvioletter Farbe.



6-Chlor-3-[4-acetamino-anilino]-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(4')-hydroxymethylat-(10) $C_{25}H_{21}O_5N_4ClS$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform $C_{25}H_{19}O_4N_4ClS$. B. Neben Anhydro-7-chlor-3-oxy-[benzo-1'2':1.2-phenazin]-sulfonsäure-(4')-hydroxymethylat-(9)



¹⁾ Vermutlich liegt in dieser Verbindung entsprechend den analogen Verbindungen KEHRMANNs die um 1 H₂O ärmere Anhydroform vor; vgl. a. O. FISCHER, HEPP, A. 286, 216.

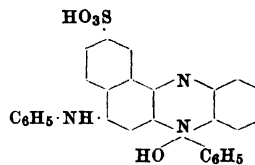
²⁾ Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 4-[4-Acetamino-anilino]-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) [erhalten aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) und N-Acetyl-p-phenylendiamin] mit salzsaurem N²-Methyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (KEHRMANN, MÜLLER, *B.* **34**, 1099). Violettbraune Krystalle mit 1 H₂O (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig, sehr schwer in heißem Wasser mit violetter Farbe. Leicht löslich in Natriumcarbonat-Lösung mit roter Farbe. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen violett.

4. Aminoderivat der [Benzo - 1'.2':1.2 - phenazin] - sulfonsäure - (5')
C₁₆H₁₀O₃N₃S.

3 - Anilino - [benzo - 1'.2':1.2 - phenazin] - sulfonsäure - (5') - hydroxyphenylat - (10)¹⁾ C₂₈H₂₁O₄N₃S, s. nebenstehende Formel²⁾.

B. Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (KALLE & Co., D. R. P. 72343; *Frdl.* **3**, 347). Aus 4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° und Aufkochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (BASF, D. R. P. 52922; *Frdl.* **2**, 206). — Dunkle, grünlänzende Nadeln. Löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser (K. & Co.; BASF). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (BASF). Unlöslich in konz. Salzsäure (BASF). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfonsäure und eine Trisulfonsäure (BASF; K. & Co.).

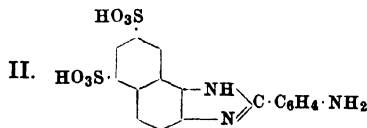
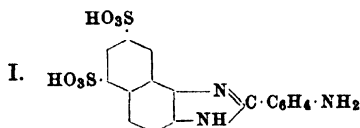


2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

Aminoderivate der Disulfonsäuren C₁₇H₁₂O₆N₂S₂.

1. Aminoderivat der 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'.7') C₁₇H₁₂O₆N₂S₂ (S. 294).

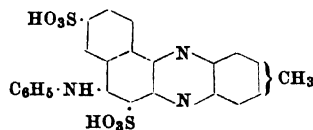
2 - [3 - Amino - phenyl] - [naphtho - 1'.2':4.5 - imidazol] - disulfonsäure - (5'.7')¹⁾ C₁₇H₁₃O₆N₃S₂, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-[3-Nitro-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-



disulfonsäure-(5'.7') durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure (AGFA, D. R. P. 167139; *C.* **1906** I, 797; *Frdl.* **8**, 177). — Gelbliches Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge auf 170° 5'-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7').

2. Aminoderivat der 6- oder der 7-Methyl-[benzo - 1'.2':1.2-phenazin]-disulfonsäure-(4.4') C₁₇H₁₅O₆N₂S₂.

3 - Anilino - 6(oder 7)-methyl - [benzo - 1'.2':1.2-phenazin]-disulfonsäure-(4.4')¹⁾ C₂₃H₁₇O₆N₂S₂, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) durch Kondensation mit 3.4-Diamino-toluol (TEICHNER, *B.* **38**, 3379). — Na₂C₂₃H₁₅O₆N₂S₂. Blutrot.



¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

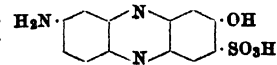
²⁾ Vgl. S. 524 Anm. 1.

M. Amino-oxy-sulfonsäuren.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

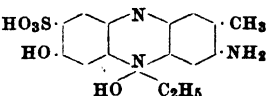
a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n-16} ON_2$.

1. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-phenazins $C_{12}H_8ON_2$.

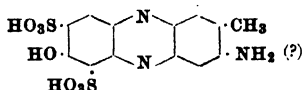
7-Amino-2-oxy-phenazin-sulfonsäure-(8) $C_{12}H_8O_4N_3S$, H_2N ·  s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Oxy-2,4-diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3') durch Oxydation des Natriumsalzes, z. B. mit Luft (AGFA, D. R. P. 120561; *C.* 1901 I, 1130; *Frdl.* 6, 679) oder durch Oxydation mit Mangandioxyd in alkal. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 126175; *C.* 1901 II, 1107; *Frdl.* 6, 681). — Über die Farbe der wäßrigen, alkalischen und sauren Lösungen vgl. AGFA; C. & Co. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Säuren unter Druck 2-Oxy-7-amino-phenazin (C. & Co.). — Überführung in Farbstoffe beim Verschmelzen mit Schwefel und Alkalisulfiden: AGFA; C. & Co.

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren des 6-Oxy-2-methyl-phenazins $C_{13}H_{10}ON_2$.

3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-sulfonsäure-(7)-hydroxyäthylat-(10) $C_{15}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{15}H_{11}O_4SN_3 \cdot Cl$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 2-Amino-4-äthylamino-toluol mit Natriumhypochlorit-Lösung oder Chlorkalk-Lösung, Kochen des entstandenen Indophenols mit Eisenchlorid und Soda und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 189078; *C.* 1907 II, 1717; *Frdl.* 8, 515). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und gelblichgrünem Schein, in konz. Salzsäure mit bläulichvioletter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.



3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin-disulfon-säure-(6,7) (?) $C_{13}H_{11}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von [4-Amino-phenol]- α -disulfonsäure (Bd. XIV, S. 818) und 2,4-Diamino-toluol mit Natriumdichromat, Aufkochen des Reaktionsprodukts bei Gegenwart von Natriumdichromat und Aussalzen der Lösung (JÄGER, D. R. P. 210702; *C.* 1909 II, 244; *Frdl.* 9, 277). — Sehr leicht löslich in Wasser mit roter Farbe; die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Mineralsäuren etwas mehr blau, durch Soda-Lösung orange, durch Natronlauge gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwärzlichgrün und wird beim Verdünnen erst violett, dann rot.

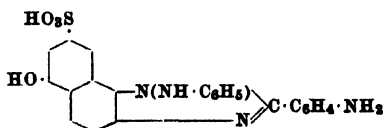


b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n-22} ON_2$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{17}H_{12}ON_2$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren des 5'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-1'2':4,5-imidazols] $C_{17}H_{12}ON_2$.

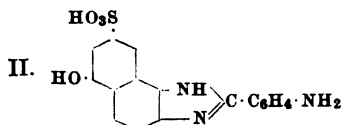
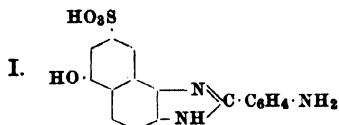
3-Anilino-5'-oxy-2-[2-amino-phenyl]-[naphtho-1'2':4,5-imidazol]-sulfonsäure-(7')¹⁾ $C_{23}H_{18}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1923], 16. — *B.* Man kondensiert 5-Benzolazo-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (aus diazotiertem



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

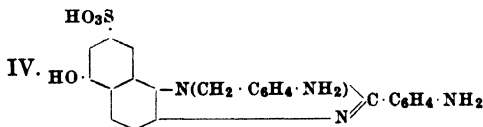
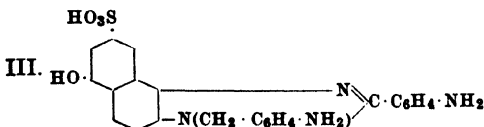
Anilin und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)) mit 2-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und reduziert das Reaktionsprodukt mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 180031; C. 1907 I, 436; *Frdl.* 8, 184). — Nadeln (aus Essigsäure). Schwer löslich in Mineralsäuren (C. & Co.). Das Natriumsalz ist leicht löslich (C. & Co.).

5'-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7) $C_{17}H_{13}O_4N_3S$, Formel I bezw. II. B. Aus 5'-Oxy-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7') durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (AGFA, D. R. P. 186883, 193350; C. 1907 II, 1032; 1908 I, 999; *Frdl.* 9, 182, 184). Aus 2-[3-Amino-phenyl]-[naphtho-



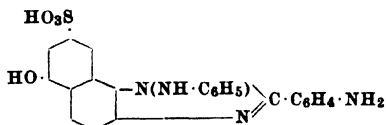
1'2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'7') durch Erhitzen mit Kalilauge auf 170° (AGFA, D. R. P. 167139; C. 1906 I, 797; *Frdl.* 8, 177). — Pulver. Schwer löslich in Wasser (AGFA, D. R. P. 167139). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfonsäure (AGFA, D. R. P. 186883). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 193350; CASSELLA & Co., D. R. P. 209110; C. 1909 I, 1624; *Frdl.* 9, 405.

1 (oder 3)-[3-Amino-benzyl]-5'-oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7) $C_{24}H_{20}O_4N_4S$, Formel III oder IV. B. Aus 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit 3-Amino-benzaldehyd in Wasser oder durch Kondensation



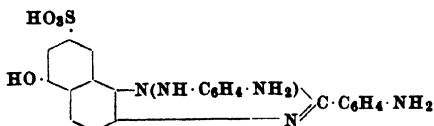
mit 3-Nitro-benzaldehyd in saurer Lösung und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 172981; C. 1906 II, 985; *Frdl.* 8, 182). — Schwer löslich in Wasser. Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure eine gelbe Tetrazoverbindung.

3 - Anilino - 5' - oxy - 2 - [3 - amino - phenyl] - [naphtho - 1'2':4.5 - imidazol] - sulfonsäure - (7') $C_{23}H_{15}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1923], 16. — B. Aus 5-Benzolazo-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (aus diazotiertem Anilin und 6-Amino-



naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)) durch Kochen mit 3-Amino-benzaldehyd in verd. Salzsäure oder durch Behandeln mit 3-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Reduzieren des Reaktionsprodukts mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 180031; C. 1907 I, 436; *Frdl.* 8, 184). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (C. & Co.). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure eine gelbliche Diazoverbindung, die beim Behandeln mit Alkalilauge einen roten Farbstoff liefert (C. & Co.).

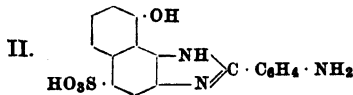
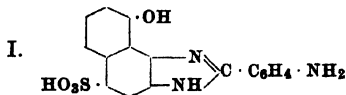
3-[3-Amino-anilino]-5'-oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7') $C_{23}H_{15}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. B. Man kocht 5-[3-Nitro-benzolazo]-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)) mit



3-Amino-benzaldehyd in verd. Salzsäure oder mit 3-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und reduziert die Reaktionsprodukte mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 180031; C. 1907 I, 436; *Frdl.* 8, 185). Schwer löslich in Wasser, leicht in Mineralsäuren (C. & Co., D. R. P. 180031). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 180031, 191024; C. 1907 I, 436; 1908 I, 501; *Frdl.* 8, 185; 9, 404.

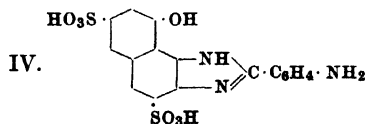
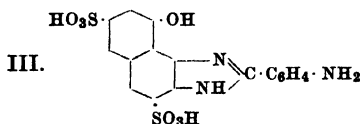
2. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 8'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazols]* $C_{17}H_{13}ON_2$.

8'-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(4')¹⁾
 $C_{17}H_{13}O_4N_3S$, Formel I bezw. II. B. Aus 7.8-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) durch



Erhitzen mit 3-Nitro-benzaldehyd in saurer Lösung und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Eisen und siedender Salzsäure (AGFA, D.R.P. 193350; *C.* 1908 I, 999; *Frdl.* 9, 183). — Schwach gefärbtes Krystallpulver (aus Natriumacetat-Lösung). Schwer löslich in Wasser und Salzsäure, sehr leicht in Soda-Lösung.

8'-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(3'.6')¹⁾
 $C_{17}H_{13}O_7N_3S_2$, Formel III bezw. IV. B. Aus 7.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch



Erwärmen mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorür (AGFA, D.R.P. 193350; *C.* 1908 I, 999; *Frdl.* 9, 183). — Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkalilaugen.

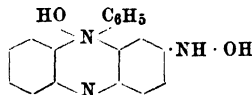
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

VIII. Hydroxylamine.

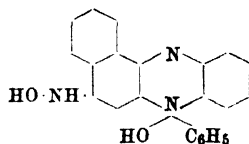
1-Phenyl-4-hydroxylamino-pyrazol $C_6H_5ON_3 = \begin{array}{c} HO \cdot NH \cdot C \text{---} CH \\ || \quad \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \cdot$ Vgl.

1-Phenyl-4(?)-oximino- Δ^2 -pyrazolin, Bd. XXIV, S. 16.

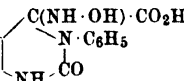
2-Hydroxylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-hydroxylamino-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrid $C_{18}H_{13}ON_3$. *B.* Aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des N-Phenyl-phenaziniumhydroxyds beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (KEHRMANN, BECKER, CAPATINA, A. 322, 72). Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit fuchsinroter Farbe. Unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Wasser violettrot.



3-Hydroxylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-hydroxylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrid $C_{22}H_{15}ON_3$. *B.* Beim Behandeln von Thiorosindon (Bd. XXIII, S. 456) mit Hydroxylamin in alkal. Lösung (DILTHEY, B. 33, 3358 Anm.; O. FISCHER, ARNTZ, B. 39, 3811). Beim Erhitzen von Anhydro-[1.2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(3)-hydroxyphenylat-(10)] (S. 290) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in 70%iger Essigsäure bis nahe zum Sieden (KEHRMANN, LOCHER, B. 31, 2433). — Rubinrote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 233° (K., L.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther mit ponceauroter Farbe (K., L.). Unlöslich in Alkalien (K., L.). — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200° Rosindon (F., A.). Wird durch siedendes Acetanhydrid nicht verändert (K., L.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Wasser rot (K., L.).



3-Phenyl-4-hydroxylamino-2-oxo-tetrahydrochinazolin-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-[ω -Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-oxim, Bd. XIV, S. 649.

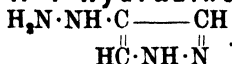


IX. Hydrazine.

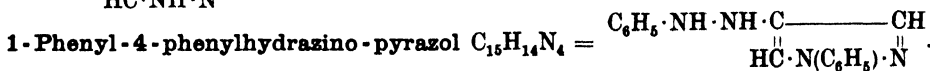
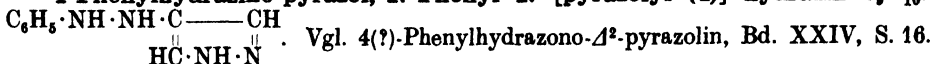
A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.

1. Monohydrazine $C_n H_{2n} N_4$.

1. 4-Hydrazino-pyrazol, [Pyrazolyl-(4)]-hydrazin $C_5 H_6 N_4 =$

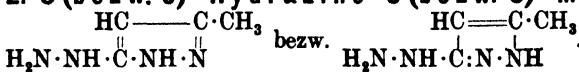


4-Phenylhydrazino-pyrazol, N-Phenyl-N'-[pyrazolyl-(4)]-hydrazin $C_9 H_{10} N_4 =$

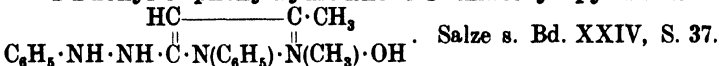


Vgl. 1-Phenyl-4(?) - phenylhydrazono- Δ^2 -pyrazolin, Bd. XXIV, S. 16.

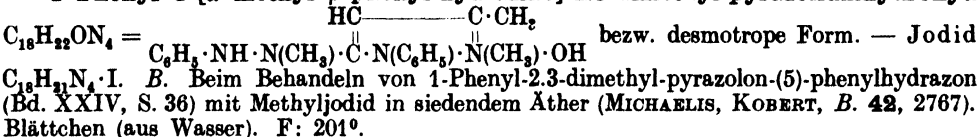
2. 5 (bezw. 3) - Hydrazino - 3 (bezw. 5) - methyl - pyrazol $C_4 H_5 N_4 =$



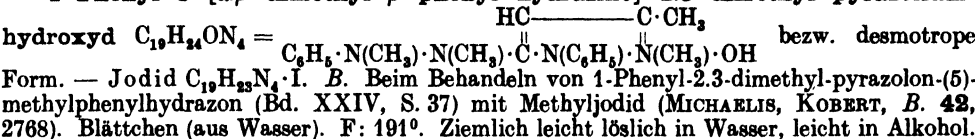
1-Phenyl-5-phenylhydrazino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17} H_{20} ON_4 =$



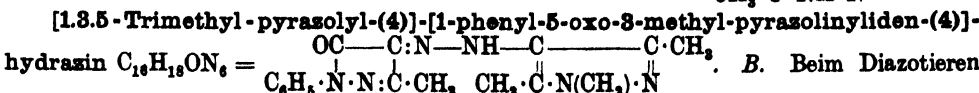
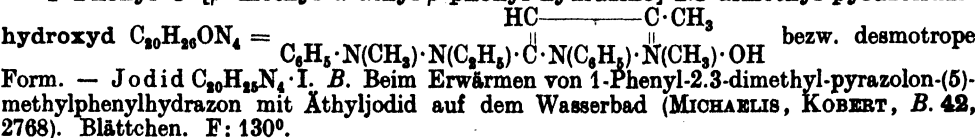
1-Phenyl-5-[α -methyl- β -phenyl-hydrazino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd



1-Phenyl-5-[β -methyl- α -äthyl- β -phenyl-hydrazino]-2.3-dimethyl-pyrazolium-



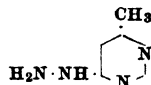
1-Phenyl-5-[β -methyl- α -äthyl- β -phenyl-hydrazino]-2.3-dimethyl-pyrazolium-



von 4-Amino-1.3.5-trimethyl-pyrazol (S. 314) und Umsetzen der Diazoniumverbindung mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in essigsaurer Lösung (KNORR, B. 28, 718). — Orange-farbene Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

2. Monohydrazine $C_n H_{2n-2} N_4$.

6-Hydrazino-4-methyl-pyrimidin $C_5 H_5 N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-pyrimidon-(6)-hydrazon, Bd. XXIV, S. 85.



3. Monohydrazine $C_n H_{2n-14} N_4$.

Hydrazine $C_{13} H_{12} N_4$.

1. **2-[2-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol** $C_{13} H_{12} N_4 =$
 $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot NH_2$. B. Man diazotiert 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol in Salzsäure mit Natriumnitrit und reduziert das entstandene Diazoniumsalz mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 34, 2965). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther und Wasser. Löslich in Säuren und Alkalien, unlöslich in Ammoniak. — $C_{13} H_{12} N_4 + 2 HCl$. Gelbe Nadeln. F: 248°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{13} H_{12} N_4 + 2 HNO_3$. Dunkelbraune Prismen. F: 136° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzaldehyd-Derivat $C_{30} H_{16} N_4 = C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6 H_5$. B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Benzaldehyd und Alkohol (M., N., B. 34, 2967). — Undeutlich krystallinisch. F: 180° (Zers.). Schwer löslich.

Acetophenon-Derivat $C_{21} H_{16} N_4 = C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6 H_5$. B. Beim Erwärmen von 2-[2-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol mit Acetophenon in Alkohol (M., N., B. 34, 2970). — Hellgelbe Säulen. Erweicht bei 102° und schmilzt gegen 135°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Säuren mit gelber Farbe, sehr schwer löslich in Alkalien.

Brenztraubensäure-Derivat $C_{16} H_{14} O_2 N_4 = C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 H$. B. Beim Kochen von 2-[2-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol mit Brenztraubensäure in Alkohol (M., N., B. 34, 2968). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich zwischen 120° und 180°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Mineralsäuren und in heißer Natronlauge.

2. **2-[3-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol** $C_{13} H_{12} N_4 =$
 $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot NH_2$. B. Analog dem 2-[2-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol (s. o.) (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 34, 2966). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigester), die an der Luft braun werden. Schmilzt bei 245° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei ca. 258° klar wird. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkaliläugen. — $C_{13} H_{12} N_4 + 2 HCl$. Krystalle. F: 256—257°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser. — $C_{13} H_{12} N_4 + 2 HNO_3$. Strohgelbe Krystalle. F: 145° (Zers.).

Benzaldehyd-Derivat $C_{20} H_{16} N_4 = C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6 H_5$. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Erweicht gegen 170°, schäumt gegen 200°, fließt klar gegen 270° (M., N., B. 34, 2968). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas leichter in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Salpetersäure und Schwefelsäure, unlöslich in Salzsäure und Alkalien.

Acetophenon-Derivat $C_{21} H_{16} N_4 = C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6 H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6 H_5$. Hellgelb; undeutlich krystallinisch. Schäumt gegen 180° auf, fließt klar gegen 250° (M., N., B. 34, 2970). Löslich in Alkohol und Eisessig, sonst sehr schwer löslich. Löslich in konz. Mineralsäuren, unlöslich in Ammoniak und Alkaliläugen.

Brenztraubensäure-Derivat $C_{16}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 184°, schmilzt unter Aufschäumen bei 195° (M., N., B. 34, 2969). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform, Äther, Aceton, Essigester und Benzol. Löslich in Ammoniak und Alkalilaugen, in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure mit braungelber Farbe, sehr schwer löslich in konz. Salzsäure.

3. **2-[4-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol** $C_{13}H_{12}N_4 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$. B. Analog dem 2-[2-Hydrazino-phenyl]-benzimidazol (S. 531)

(MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 34, 2967). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 305° (Zers.). — $C_{13}H_{12}N_4 + 2HCl$. Gelbe Nadeln. F: 190—191°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzaldehyd-Derivat $C_{20}H_{16}N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Gelb, un-
deutlich krystallinisch. Erweicht bei 100°, zersetzt sich bei 120° (M., N., B. 34, 2968). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Äther. Sehr schwer löslich in Ammoniak, löslich in heißen Alkalilaugen und verd. Säuren.

Acetophenon-Derivat $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. Gelb.

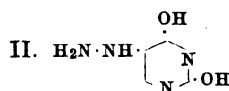
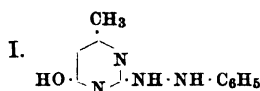
Schäumt gegen 148° auf, fließt klar gegen 260° (M., N., B. 34, 2971). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren und heißen Alkalilaugen, schwer in Ammoniak.

Brenztraubensäure-Derivat $C_{16}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Gelbe Nadeln. Erweicht bei 193°, schmilzt bei 220° (Zers.) (M., N., B. 34, 2969). Leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Ammoniak und Alkalilaugen; löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe.

B. Oxy-hydrazine.

2-Phenylhydrazino-6-oxy-4-methyl-pyrimidin $C_{11}H_{12}ON_4$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oxo-2-phenylhydrazono-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 345.



5-Hydrazino-2,4-dioxy-pyrimidin $C_4H_6O_2N_4$, Formel II, ist desmotrop mit 2,4-Dioxo-5-hydrazono-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 465.

C. Oxo-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) **Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. **Hydrazinoderivat des 3-Methyl-pyrazolons-(5)** $C_4H_6ON_2$ (Bd. XXIV, S. 19).

[1-Phenyl-5-oxo-2,3-dimethyl-pyrazolinylliden-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylliden-(4)]-hydrazin $C_{21}H_{20}O_4N_6 =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \quad \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$

 ist desmotrop mit [1-Phenyl-5-oxo-2,3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolidyliden-(4)]-hydrazin, Bd. XXIV, S. 332.

2. Hydrazinoderivat des 6-Oxo-4-methyl-tetrahydropyrimidins $C_6H_9ON_2$.

4.5-Dibrom-2-phenylhydrazino-6-oxo-4-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin
 $C_{11}H_{13}ON_4Br_2 = BrHC \begin{smallmatrix} CBr(CH_3) \cdot N \\ CO \text{---} NH \end{smallmatrix} > C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4.5-Dibrom-6-oxo-2-phenylhydrazono-4-methyl-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 287.

b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

2-Phenylhydrazino-4-methyl-pyrimidon-(6) $C_{11}H_{12}ON_4 =$
 $HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \text{---} NH \end{smallmatrix} > C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 6-Oxo-2-phenylhydrazono-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 345.

2-[α -Methyl- β -phenyl-hydrazino]-4-methyl-pyrimidon-(6) $C_{12}H_{14}ON_4 =$
 $HC \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot N \\ CO \text{---} NH \end{smallmatrix} > C \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von salzsaurem N-Anilino-N-methyl-guanidin (Bd. XV, S. 302) mit Acetessigester, Natriumcarbonat und Alkohol (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 520). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalien und verd. Säuren.

c) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

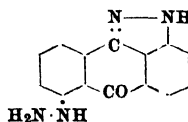
3-Anilino-2-[phenylhydrazino-chlormethyl]-chinazonon-(4) $C_{21}H_{18}ON_5Cl =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ N = C \cdot CHCl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ s. Bd. XXIV, S. 396.

d) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

N,N'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-hydrazin $C_{34}H_{28}O_2N_6 =$
 $CH_3 \cdot C \cdot C(CO \cdot C_6H_5) \begin{smallmatrix} N \\ || \\ N \end{smallmatrix} \text{---} N(C_6H_5) > C \cdot NH \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \\ N(C_6H_5) \text{---} N \\ || \\ N \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolinylden-(5)]-hydrazin(?), Bd. XXIV, S. 400.

e) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

Inneres Hydrazon des 1.5-Dihydrazino-anthrachinons
 $C_{14}H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von salzsaurem 1.5-Dihydrazino-anthrachinon in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 171293; *C.* 1906 II, 386; *Frdl.* 8, 305). — Graphitglänzende Krystalle. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach braunvioletter Farbe und intensiv blauer Fluorescenz.

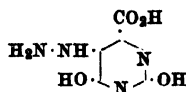


2. Hydrazinoderivate der Dioxo-Verbindungen.

5-Hydrazino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Hydrazino-uracil $C_4H_6O_2N_4 =$
 $H_2N \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-hydrazono-hexahydropyrimidin, Bd. XXIV, S. 465.

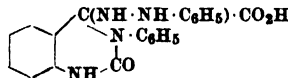
D. Hydrazino-oxy-carbonsäuren.

5-Hydrazino-2.6-dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Hydrazino-uracil-carbonsäure-(4) $C_5H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-5-hydrazono-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 265.



E. Hydrazino-oxo-carbonsäuren.

3-Phenyl-4-phenylhydrazino-2-oxo-tetrahydrochinazolin-carbonsäure-(4) $C_{21}H_{18}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit [2-(ω -Phenyl-ureido)-phenylglyoxylsäure]-phenylhydrazon, Bd. XV, S. 408.



5-Hydrazino-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Hydrazino-uracil-carbonsäure-(4) $C_5H_4O_4N_4 = H_2N \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow C(CO_2H) \cdot NH \\ \searrow CO \quad \quad NH \end{smallmatrix} \cdot CO$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-5-hydrazono-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 265.

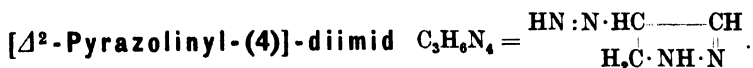
X. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus $R:N:NH$ ableitbar sind;
vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10—11, § 12 a.)

Zur Nomenklatur vgl. Bd. XVI, S. 1—6.

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.

1. Verbindungen $C_nH_{2n}N_4 = N_2C_nH_{2n-1} \cdot N:NH$.

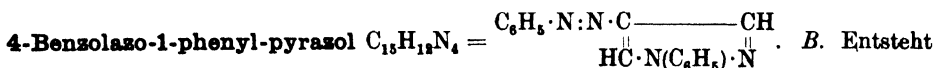
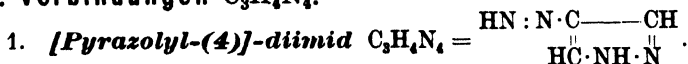


Phenyl- $[\Delta^2\text{-pyrazoliny]-(4)]\text{-diimid}$, 4-Benzolazo- $\Delta^2\text{-pyrazolin } C_9H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N:HC-CH$
 $\begin{array}{c} | \\ H_2C \cdot NH \cdot \ddot{N} \end{array}$ Vgl. hierzu 4(?) - Phenylhydrazono- $\Delta^2\text{-pyrazolin}$
 $C_6H_5 \cdot NH:N:C-CH$
 $\begin{array}{c} | \\ H_2C \cdot NH \cdot \ddot{N} \end{array}$ (?), Bd. XXIV, S. 16.

4-Benzolazo-1-phenyl- $\Delta^2\text{-pyrazolin } C_{15}H_{14}N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N:N:HC-CH \\ | \\ H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot \ddot{N} \end{array}$ Vgl.
 hierzu 1-Phenyl-4(?) - phenylhydrazono- $\Delta^2\text{-pyrazolin}$
 $C_6H_5 \cdot NH:N:C-CH$
 $\begin{array}{c} | \\ H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot \ddot{N} \end{array}$ (?),
 Bd. XXIV, S. 16.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-2}N_4 = N_2C_nH_{2n-3} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_3H_4N_4$.



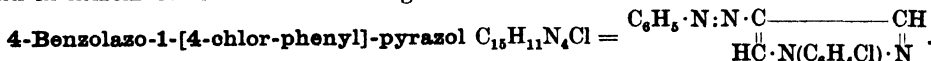
bei der Einw. von Phenylhydrazin auf $\alpha.\alpha.\alpha'.$ -Tetrachlor-aceton in siedendem Alkohol (LEVY, WITTE, A. 252, 345) oder in Eisessig (ZINCKE, KEGEL, B. 22, 1479), auf $\frac{1}{3}$ Mol Diisodinitrosoaceton (Bd. I, S. 806) in essigsäurehaltigem Wasser (v. PECHMANN, WEHSARG, B. 21, 2993), auf Benzolazomalondialdehyd (Bd. XV, S. 178) (CLAISEN, B. 36, 3669) sowie auf das 1.3-Bis-phenylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1.3) (Bd. XV, S. 178) in Eisessig (v. P., VANINO, B. 27, 222). Aus dem Tris-phenylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1.3) beim Kochen mit Acetanhydrid (v. P., JENISCH, B. 24, 3259). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol oder Ligroin), Nadeln (aus Eisessig). F: 126—127° (L., W.), 126° (Z., K.), 125° (v. P., J.), 124° (CL.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (L., W.; v. P., J.), löslich in Ligroin (L., W.). Unlöslich in Alkalilauge und verd. Säuren (v. P., J.). — Liefert beim Erhitzen mit roter rauchender Salpetersäure eine Verbindung $C_{15}H_{10}O_5N_8$ (S. 536) (L., W.). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen neben Anilin zwei Verbindungen $C_{15}H_{14}N_4$ (s. u. und S. 536) (Z., K.; vgl. v. P., V.).

Verbindung $C_{15}H_{14}N_4$ vom Schmelzpunkt 75—77°. Auffassung als 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-pyrazol: MICHAELIS, SCHÄFER, A. 407 [1915], 232. — B. Neben

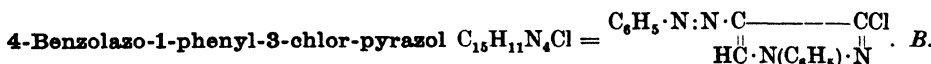
der Verbindung $C_{15}H_{14}N_4$ vom Schmelzpunkt $192-193^\circ$ (s. u.) aus 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1481; vgl. v. PECHMANN, VANINO, *B.* **27**, 223). — Blättchen (aus Ligroin). F: $75-77^\circ$ (Z., K.). Verändert sich beim Aufbewahren. — $C_{15}H_{14}N_4 + HCl$. Blättchen (aus Wasser) (Z., K.). — $2C_{15}H_{14}N_4 + H_2SO_4$. Blättchen (Z., K.).

Verbindung $C_{15}H_{14}N_4$ vom Schmelzpunkt $192-193^\circ$. Auffassung als 1-Phenyl-4-[4(?) -amino-anilino]-pyrazol: MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407** [1915], 232. — *B.* Neben der Verbindung $C_{15}H_{14}N_4$ vom Schmelzpunkt $75-77^\circ$ (S. 535) aus 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1481). — Blättchen (aus Alkohol). F: $192-193^\circ$. — Das Hydrochlorid und das Sulfat sind leicht löslich.

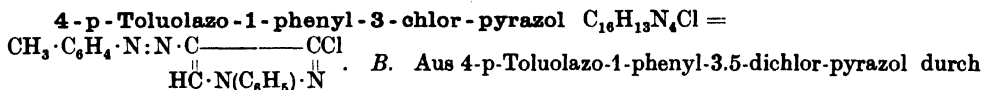
Verbindung $C_{15}H_{10}O_5N_6$. *B.* Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazol beim Erwärmen mit roter rauchender Salpetersäure (LEVY, WITTE, *A.* **352**, 348). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: $234-235^\circ$ (Zers.). Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Chloroform und Eisessig.



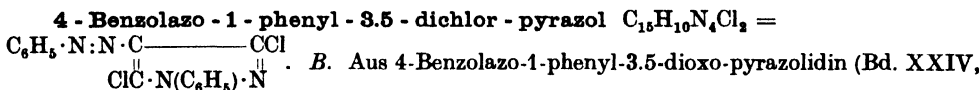
B. Aus β -Oxo- α - γ -bis-[4-chlor-phenylhydrazono]-propan (Bd. XV, S. 427) und überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig beim Erhitzen auf 120° oder bei längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **27**, 224). — Goldgelbe Blättchen (aus Methanol). F: 152° . Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.



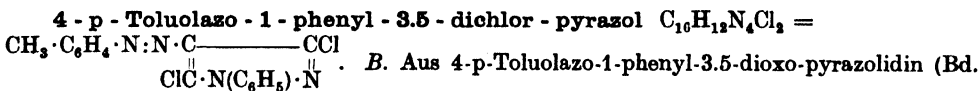
Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazol (s. u.) durch Erwärmen mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **338**, 220). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140° . Leicht löslich in Äther und Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol; unlöslich in Alkalilauge. — Gibt mit konz. Salzsäure eine rote Färbung.



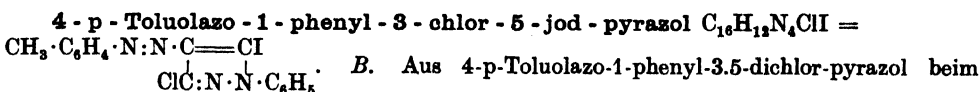
Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazol durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **338**, 223). — Citronengelbe Nadeln. F: 106° . Leicht löslich in heißem Alkohol. Wird bei Einw. von konz. Salzsäure rot.



Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 449) beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **338**, 218). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalilauge und Säuren. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Benzolazo-1-phenyl-3-chlor-pyrazol. Beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge erhält man 4-Benzolazo-1-phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 314). Kocht man mit Natriumsulfid oder Ammoniumsulfid in Alkohol, so entsteht 4-Benzolazo-1-phenyl-3-chlor-pyrazolthion-(5) (Bd. XXIV, S. 311).



Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin (Bd. XXIV, S. 449) beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **338**, 221). — Hellgelbe Nadeln. F: 112° . Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Petroläther; unlöslich in Alkalilauge und verd. Säuren.



Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazol beim Kochen mit Kaliumjodid in verd. Alkohol (MICHAELIS, *A.* **338**, 187, 222). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 143° .

2. [Imidazyl-(2)]-diimid $C_6H_4N_4 = \begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \\ HC-NH \end{array} \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ C:N:NH \end{array}$

Phenyl - [imidazyl - (2)] - diimid, 2 - Benzolazo - imidazol $C_6H_5N_4 = \begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \\ HC-NH \end{array} \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ C:N:N \cdot C_6H_5 \end{array}$. Vgl. hierzu 2-Phenylhydrazono-imidazolenin $\begin{array}{c} HC:N \\ \parallel \\ HC:N \end{array} \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$, Bd. XXIV, S. 79.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - <4azo2> - imidazol $C_6H_5O_3N_4S = \begin{array}{c} HC-N \\ \parallel \\ HC-NH \end{array} \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ C:N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \end{array}$. Vgl. hierzu 2-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-imidazolenin $\begin{array}{c} HC:N \\ \parallel \\ HC:N \end{array} \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \end{array}$, Bd. XXIV, S. 79.

2. Verbindungen $C_4H_6N_4$.

1. [3 (bezw. 5) - Methyl - pyrazolyl - (4)]-diimid $C_4H_6N_4 = \begin{array}{c} HN:N \cdot C \\ \parallel \\ HC:N \cdot NH \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \end{array}$
bezw. $\begin{array}{c} HN:N \cdot C \\ \parallel \\ HC:N \cdot NH \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \end{array}$

4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \\ \parallel \\ HC:N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \end{array}$

B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol oder 4-Benzolazo-1-phenyl-5-jod-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit Zinkstaub in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MICHAELIS, LEONHARDT, B. 36, 3598; M., A. 338, 192). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 126° (M., L.; M.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalilauge (M.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform ein braunrotes, krystallinisches Perbromid (EIBNER, LAUE, B. 39, 2023 Anm. 4). — $C_{16}H_{14}N_4 + HCl$. Rote Nadeln. F: ca. 114° (Zers.) (M.). Zersetzt sich beim Aufbewahren.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \\ \parallel \\ HC:N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \end{array}$ B.

Aus γ -Oxo- α , β -bis-phenylhydrazono-butan (Bd. XV, S. 179) beim Kochen mit Eisessig (BEYER, CLAISEN, B. 21, 1701). Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (S. 552) beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 220—230° (MICHAELIS, A. 350, 318). — Goldgelbe Blättchen (aus Methanol). F: 111—112° (M.), 112° (B., CL.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (M.). Unlöslich in Alkalilauge (M.; B., CL.). — $C_{16}H_{14}N_4 + HCl$. Dunkelrote Nadeln. F: 138° (M.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft sowie beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol.

4-Benzolazo-1-p-tolyl-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \\ \parallel \\ HC:N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \end{array}$ B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol

bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MICHAELIS, A. 338, 209). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. — $C_{17}H_{16}N_4 + HCl$. Unbeständige, rote Nadeln.

4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \\ \parallel \\ HC:N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \end{array}$

B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (S. 553) beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 220—230° (MICHAELIS, A. 350, 320). — Gelbrote Krystalle (aus Ligroin). F: 102°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol; unlöslich in Alkalilauge. — $C_{17}H_{16}N_4 + HCl$. Gelbrote, zersetzliche Nadeln. F: 156°.

4-o-Toluolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_4 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C \\ \parallel \\ HC:N(C_6H_5) \cdot N \end{array} \begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \end{array}$ B. Aus 4-o-Toluolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol

bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge (MICHAELIS, A. 338, 204). — Goldgelbe Blättchen. F: 91°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Hellrote, zersetzliche Nadeln.

4 - p - Toluolazo - 1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazol $C_{11}H_{10}N_4 =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ B. Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge (MICHAELIS, A. 338, 206). — Gelbe Blättchen. F: 84°.

4 - p - Toluolazo - 1 - p - tolyl - 3 - methyl - pyrazol $C_{18}H_{18}N_4 =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ B. Aus 4-p-Toluolazo-1-p-tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge (MICHAELIS, A. 338, 216). — Dunkelgelbe Blättchen. F: 121°. — $C_{18}H_{18}N_4 + \text{HCl}$. Rote, zersetzliche Nadeln.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol $C_{16}H_{13}N_4\text{Cl} =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{ClC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 329) beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120—125° (MICHAELIS, LEONHARDT, B. 36, 3597; M., A. 338, 189). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (M., L.; M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalilauge (M., L.; M.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol (M., L.). Beim Erwärmen mit Zinn und Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol (Höchstes Farbw., D.R.P. 153861; C. 1904 II, 680; *Frdl.* 7, 637). Mit alkoh. Kalilauge in der Wärme entsteht 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 328) (M.). Bei der Umsetzung mit Natriumäthylat und folgenden Reduktion bildet sich 1-Phenyl-4-amino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (S. 426) (Hö. Fa., D.R.P. 189842; C. 1908 I, 427; *Frdl.* 8, 979). — $2C_{16}H_{13}N_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3$. Gelbe Nadeln. F: 132° (M.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 3 - chlor - 5 - methyl - pyrazol $C_{16}H_{13}N_4\text{Cl} =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{ClC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (S. 552) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf dem Wasserbad (MICHAELIS, B. 36, 155; A. 338, 232). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Alkalilauge, schwer löslich in konz. Salzsäure.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-2,3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{17}ON_4\text{Cl} =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{ClC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ bzw. desmotrope Form. B. Das Jodid entsteht aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol beim Erwärmen mit überschüssigem Dimethylsulfat und Behandeln des entstandenen Sulfats mit Kaliumjodid (MICHAELIS, SCHLECHT, B. 39, 1955). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Silberoxyd in Wasser 4-Benzolazo-antipyrin (S. 552), beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid in Wasser 4-Benzolazo-thiopyrin (S. 554). — Chlorid $C_{17}H_{16}\text{ClN}_4 \cdot \text{Cl}$. Rotgelbe Krystalle. F: 164°. — Jodid $C_{17}H_{16}\text{ClN}_4 \cdot \text{I}$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{15}N_4\text{Cl} =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{ClC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 335) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, A. 338, 207). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. — $2C_{17}H_{15}N_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3$. Gelbe Nadeln. F: 193—194°.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 3 - chlor - 5 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{15}N_4\text{Cl} =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{ClC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (S. 553) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, A. 338, 235). — Hellrote Krystalle. F: 103°.

4 - Benzolazo - 1 - [4 - carboxy - phenyl] - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{13}O_2N_4\text{Cl} =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CH_3$

$\begin{array}{c} \text{ClC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (MICHAELIS, A. 338, 207). — Braunes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

4 - o - Toluolazo - 1 - phenyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{15}N_4Cl =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus 4-o-Toluolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)
 $ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$
 (Bd. XXIV, S. 330) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 100° (MICHAELIS, A. 338, 204; Höchster Farbw., D. R. P. 153 861; C. 1904 II, 680; *Frdl.* 7, 638). — Gelbe oder orange-gelbe Nadeln. F: 94° (M.), 97° (H. F.).

4 - p - Toluolazo - 1 - phenyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{15}N_4Cl =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)
 $ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$
 (Bd. XXIV, S. 330) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, A. 338, 205). — Gelbe Nadeln. F: 118°.

4 - p - Toluolazo - 1 - p - tolyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol $C_{18}H_{17}N_4Cl =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus 4 - p - Toluolazo-1-p-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 335) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, A. 338, 215). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Eisessig). F: 155—156°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Phenetol - <4 azo 4> - [1 - phenyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol] $C_{18}H_{17}ON_4Cl =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus Phenetol-<4 azo 4>-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Bd. XXIV, S. 330) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 153 861; C. 1904 II, 680; *Frdl.* 7, 638). — Orangegelbe Blättchen. F: 123°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol (S. 309).

1.1' - Bis - [4 - brom - phenyl] - 3.3' - dichlor - 5.5' - dimethyl - [4.4' - azopyrazol]
 $C_{20}H_{14}N_6Cl_2Br_2 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C : N : N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot CCl$ $ClC : N : N \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 1.1'-Bis-[4-brom-phenyl]-5.5'-dimethyl-4.4'-azopyrazolon (S. 554) beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 125° (MICHAELIS, STIEGLER, A. 358, 144). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Sublimiert beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - jod - 3 - methyl - pyrazol $C_{16}H_{13}N_4I =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol beim Kochen mit Kaliumjodid in verd. Alkohol (MICHAELIS, A. 338, 191). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200—210° 4-Benzolazo-1-phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 334) (M., KLOPSTOCK, A. 354, 103).

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - nitro - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{15}O_2N_5 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-3-methyl-pyrazolthion-(5)
 $O_2N \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
 (Bd. XXIV, S. 338) beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,14) (MICHAELIS, A. 338, 211). — Braunrote Nadeln. F: 132°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in konz. Salzsäure und in Alkalilauge.

2. [3 - (bezw. 5) - Methyl - pyrazolyl - (5 bezw. 3)] - diimid $C_4H_8N_4 =$
 $HC \equiv C \cdot CH_3$ bezw. $HC \equiv C \cdot CH_3$
 $HN : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot NH \cdot N$ $HN : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} : N \cdot NH$

5-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{||}{\underset{||}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot N$
 B. Aus 5-Benzolazo-1-phenyl-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (S. 540) bei der Destillation im Vakuum (MICHAELIS, KOBERT, B. 42, 2769). — Gelbrote Nadeln (aus Ligroin). F: 62°. Im Vakuum destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure.

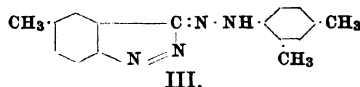
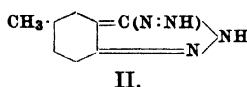
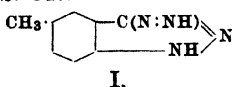
Leicht löslich in der Hitze in Isoamylalkohol, ziemlich leicht in Xylol, schwer in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Hydrochlorid. Dunkelstahlblaue Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Di-[indazyl-(3)]-diimid, 3,3'-Azoindazol $C_{14}H_{10}N_6 = N_2C_7H_5 \cdot N : N \cdot C_7H_5N_2$. Vgl. hierzu Indazolinyliden - indiazényliden - hydrazin $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \quad \diagup \\ N \end{smallmatrix} = N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \quad \diagup \\ C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_4$, Bd. XXIV, S. 141.

2. Verbindungen $C_8H_8N_4$.

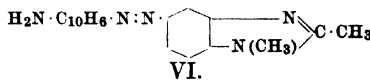
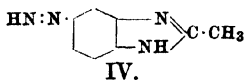
1. **[5-Methyl-indazyl-(3)]-diimid** $C_8H_8N_4$, Formel I bezw. II.

m-Xylol-〈4 azo 3〉-[5-methyl-indazol] $C_{16}H_{16}N_4 = N_2C_7H_4(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Vgl. hierzu 5-Methyl-indiazon-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] (Formel III), Bd. XXIV, S. 147.



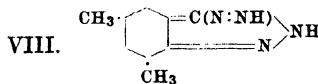
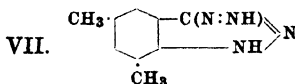
2. **[2-Methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-diimid** $C_8H_8N_4$, Formel IV bezw. V.

[1.2-Dimethyl-benzimidazol]-〈5 azo 1〉-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{17}N_5$, Formel VI. B. Aus diazotiertem 5-Amino-1.2-dimethyl-benzimidazol beim Kuppeln mit β -Naphthylamin (SCHUSTER, PINNOW, B. 29, 1055). — Hellrote bis orangefarbene Nadeln (aus Anilin). F: 260° (unkorr.; Zers.).



3. Verbindungen $C_9H_{10}N_4$.

1. **[5.7-Dimethyl-indazyl-(3)]-diimid** $C_9H_{10}N_4$, Formel VII bezw. VIII.



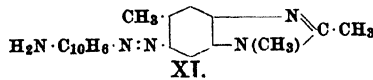
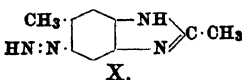
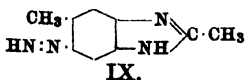
3-Benzolazo-5.7-dimethyl-indazol $C_{15}H_{14}N_4 = N_2C_7H_3(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 5.7-Dimethyl-indiazon-phenylhydrazon $(CH_3)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \quad \diagup \\ N \end{smallmatrix} = N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \quad \diagup \\ C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 166.

Mesitylen-〈2 azo 3〉-[5.7-dimethyl-indazol] $C_{18}H_{20}N_4 = N_2C_7H_3(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Vgl. hierzu 5.7-Dimethyl-indiazon-[2.4.6-trimethyl-phenylhydrazon] $(CH_3)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \quad \diagup \\ N \end{smallmatrix} = N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown \quad \diagup \\ C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_2(CH_3)_3$, Bd. XXIV, S. 167.

[5.7-Dimethyl-indazol]-〈3 azo 1〉-naphthol-(2) $C_{19}H_{16}ON_4 = N_2C_7H_3(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$. B. Aus Dimethylindazoltriazolen (S. 564) beim Behandeln mit β -Naphthol (BAMBERGER, B. 32, 1796; A. 305, 331). — Rotbraune, goldgrün glänzende Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 266–267° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol oder Xylol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelbrot, auf Zusatz von Salpetersäure in Fuchsinrot umschlägt.

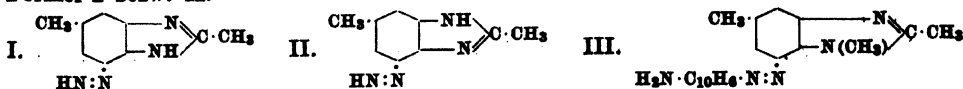
2. **[2.5 (bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazyl-(6 bezw. 5)]-diimid** $C_9H_{10}N_4$, Formel IX bezw. X.

[1.2.5-Trimethyl-benzimidazol]-〈6 azo 1〉-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{19}N_5$, Formel XI. B. Aus 6-Amino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol beim Diszotieren in salzsaurer Lösung und



Kuppeln mit β -Naphthylamin in Alkohol (PINNOW, MATCOVICH, B. 31, 2518). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 254–257° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und heißem Essigester, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Aceton.

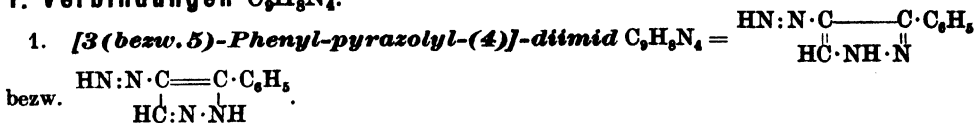
3. [2.5 (bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol-(7 bzw. 4)]-ditimid $C_9H_{10}N_4$, Formel I bzw. II.



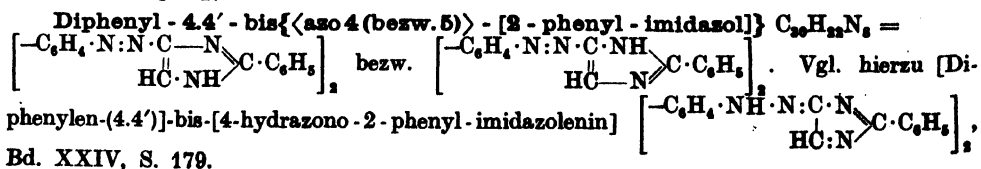
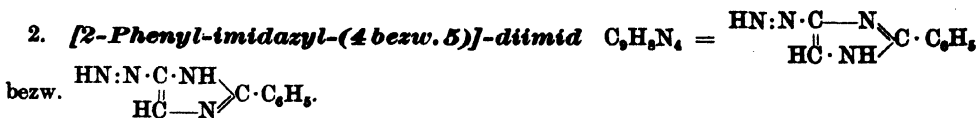
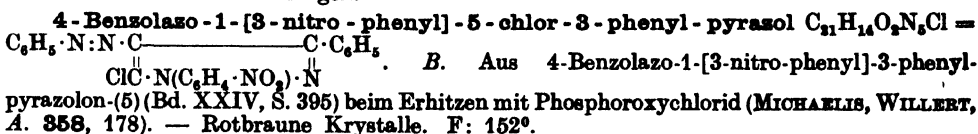
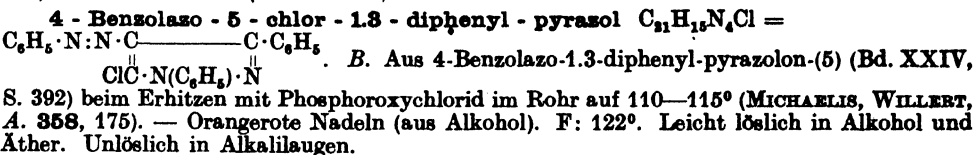
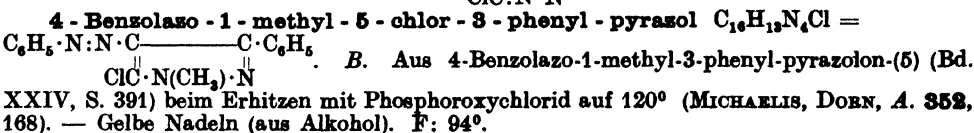
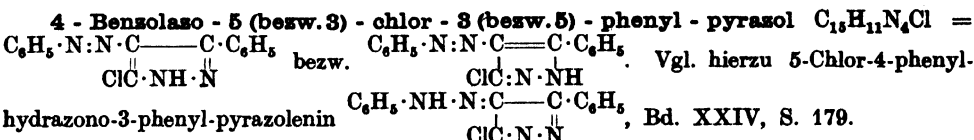
[1.2.5-Trimethyl-benzimidazol]-<7 azo 1>-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{19}N_3$, Formel III. B. Aus 7-Amino-1.2.5-trimethyl-benzimidazol beim Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthylamin (PINNOW, MATCOVICH, B. 31, 2521). — Rote, grünglänzende Prismen. F: 258—259°.

4. Verbindungen $C_nH_{2n-10}N_4 = N_2C_nH_{2n-11} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_9H_8N_4$.



B. Aus 4-Benzolazo-5-chlor-1.3-diphenyl-pyrazol (s. u.) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge in alkoholisch-wässriger Lösung (MICHAELIS, WILLERT, A. 358, 176). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Löslich in Alkohol und Äther. — $C_{21}H_{16}N_4 + HCl$. Rote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 100°. Spaltet leicht Salzsäure ab.



2. [3(bezw.5)-Methyl-5(bezw.3)-phenyl-pyrazolyl-(4)]-diimid $C_{10}H_{10}N_4 =$
 $HN:N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $HN:N \cdot C \text{=} C \cdot CH_3$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N}$ $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot NH$

[4-Nitro-benzol] - <1azo4> - [3(bezw.5)-methyl-5(bezw.3)-phenyl-pyrazol]
 $C_{10}H_9O_2N_5 =$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{=} C \cdot CH_3$ Vgl.
 hierzu 4-[4-Nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-5-phenyl-pyrazolenin
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : C \text{---} C \cdot CH_3$, Bd. XXIV, S. 181.
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot N$

4-Benzolazo-3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{21}H_{18}N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ B. Aus Methyl-phenyl-triketon beim Behandeln mit über-
 schüssigem Phenylhydrazin in der Hitze (SACHS, RÖHMER, B. 35, 3317). — Gelbe Krystalle
 (aus Alkohol). F: 136,5°. Löslich in Ligroin und Petroläther, ziemlich leicht in den meisten
 anderen organischen Lösungsmitteln.

[4-Nitro-benzol] - <1azo4> - [3(oder5)-methyl-1.5(oder1.3)-diphenyl-pyrazol]
 $C_{22}H_{17}O_2N_5 =$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{=} C \cdot CH_3$ B.
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N}$ $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot N \cdot C_6H_5$
 Neben geringen Mengen der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 211—212° (s. u.)
 aus [4-Nitro-benzolazo]-benzoylacetone (Bd. XV, S. 474) beim Kochen mit Phenylhydrazin
 in Eisessig (BÜLOW, B. 32, 2645). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°.
 Ziemlich schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in aromatischen
 Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Alkalilauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit orange-
 gelber Farbe.

[4-Nitro-benzol] - <1azo4> - [5(oder3)-methyl-1.3(oder1.5)-diphenyl-pyrazol]
 $C_{22}H_{17}O_2N_5 =$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ B.
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot N \cdot C_6H_5$ $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N(C_6H_5) \cdot \overset{\cdot}{N}$
 In geringer Menge neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 166—167° (s. o.)
 aus [4-Nitro-benzolazo]-benzoylacetone (Bd. XV, S. 474) beim Kochen mit Phenylhydrazin
 in Eisessig (BÜLOW, B. 32, 2645). — Orangerote Nadeln. F: 211—212°. Sehr leicht löslich
 in aromatischen Kohlenwasserstoffen, ziemlich schwer in Alkohol und Ligroin. Unlöslich in
 Alkalilauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

[4-Nitro-benzol] - <1azo4> - [1-(4-nitro-phenyl)-3(oder5)-methyl-5(oder3)-phenyl-
 pyrazol] $C_{23}H_{16}O_4N_6 =$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ oder
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot \overset{\cdot}{N}$
 B. Beim Kochen von [4-Nitro-benzolazo]-benzoyl-
 acetone (Bd. XV, S. 474) mit 15%iger Salzsäure (BÜLOW, B. 32, 2649). — Braune Schüppchen
 (aus Alkohol). F: 221—222°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und aromatischen
 Kohlenwasserstoffen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

[3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol] - <4azo4> - [N-acetyl-anilin] $C_{24}H_{21}ON_5 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ B. Aus [4-Acetamino-benzolazo]-benzoyl-
 acetone (Bd. XV, S. 652) und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen in
 Eisessig, neben α, γ -Bis-phenylhydrazono- β -[4-acetamino-phenylhydrazono]- α -phenyl-butan
 (Bd. XV, S. 652) (BÜLOW, BUSSE, B. 39, 2461). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F:
 229° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer
 in Äther, Ligroin und Wasser. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

5. Verbindungen $C_nH_{2n-14}N_4 = N_2C_nH_{2n-15} \cdot N : NH$.

1. Derivat eines Perimidyldiimids $C_{11}H_8N_4 = N_2C_{11}H_7 \cdot N : NH$.

[4-Nitro-benzol] - <1azo x> - perimidin $C_{17}H_{11}O_2N_5 =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7 \cdot \text{---} \overset{N}{\text{---}} \text{CH}$ B. Beim Behandeln von Perimidin (Bd. XXIII, S. 209)
 in essigsaurer Lösung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin bei Gegenwart von Natriumacetat

(SACHS, A. 365, 88). — Krystalle (aus Benzol). Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton mit blauvioletter Farbe, in Nitrobenzol mit dunkelblauer, in verd. Essigsäure mit roter Farbe. Fast unlöslich in Wasser und in Alkaliläugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, in Salzsäure mit dunkelgrüner, in konz. Salpetersäure mit gelbgrüner Farbe.

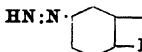
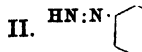
2. Derivate eines [2-Methyl-perimidy]-diimids $C_{13}H_{10}N_4 = N_2C_{11}H_6(CH_3) \cdot N:NH$.

[3-Nitro-benzol] - <1azo x> - [2-methyl-perimidin] $C_{18}H_{18}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-perimidin beim Behandeln mit diazotiertem 3-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (SACHS, A. 365, 91). — Braunrot.

[4-Nitro-benzol] - <1azo x> - [2-methyl-perimidin] $C_{18}H_{18}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-perimidin beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (SACHS, A. 365, 91). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich zwischen 165° und 190°. Löslich in Alkohol und Aceton mit blauvioletter, in Äther, Chloroform und Essigsäure mit blauer Farbe. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in Salzsäure sind blaugrün, die Lösung in konz. Salpetersäure ist dunkelgrün. Fast unlöslich in Wasser und Alkaliläugen.

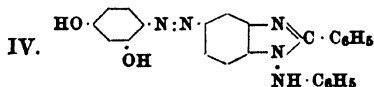
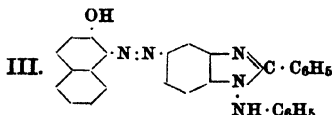
6. Verbindungen $C_nH_{2n-16}N_4 = N_2C_nH_{2n-17} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_{13}H_{10}N_4$.

1. [2-Phenyl-benzimidazol] - <5 bzw. 6> - diimid I.  II.  $C_{13}H_{10}N_4$, Formel I bzw. II.

[1-Benzyl-2-phenyl-benzimidazol] - <5(oder 6)azo 4> - phenol $C_{26}H_{20}ON_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Benzyl-5(oder 6)-amino-2-phenyl-benzimidazol (F: 192°) (S. 337) beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit Phenol in verd. Kalilauge (PINNOW, WISKOTT, B. 32, 903). — Gelbes, krystallines Pulver (aus Eisessig). F: 273°.

[1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol] - <5azo 1> - naphthol-(2) $C_{29}H_{21}ON_5$, Formel III. B. Aus 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol (S. 338) beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit β -Naphthol in verd. Natronlauge bei Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2598). — Rote Krystalle (aus Alkohol).

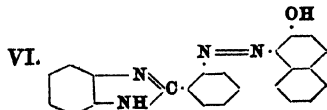
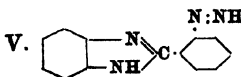


[1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol] - <5azo 4> - resorcin $C_{25}H_{19}O_2N_5$, Formel IV. B. Aus 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol (S. 338) beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit Resorcin in verd. Natronlauge (NOELTING, WEGELIN, B. 30, 2598). — Gelblichrot.

[2-Phenyl-benzimidazol] - <5 (bzw. 6)azo 4> - [N,N-dimethyl-anilin] $C_{21}H_{19}N_5 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5$. B. Aus 5(bzw. 6)-Amino-2-phenyl-benzimidazol beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit Dimethylanilin in Alkohol (PINNOW, WISKOTT, B. 32, 904). — Gelbes, krystallines Pulver (aus Isoamylalkohol). F: 268°.

2. 2-[Benzimidazolyl-(2)]-phenyldiimid $C_{13}H_{10}N_4$, Formel V.

{1-[Benzimidazolyl-(2)]-benzol} - <2azo 1> - naphthol-(2) $C_{25}H_{16}ON_4$, Formel VI. B. Aus 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol (S. 339) beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit β -Naphthol in verd. Natronlauge (MIKLASZEWSKI, NIEMEN-



TOWSKI, *B.* **34**, 2963). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 272°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in Natronlauge mit orangeroter Farbe; Lichtabsorption dieser Lösungen: M., N.

3. 3-[Benzimidazolyl-(2)]-phenyldiimid $C_{13}H_{10}N_4$, Formel I.

{1-[Benzimidazolyl-(2)]-benzol} - (3 azo 1) - naphthol - (2) $C_{23}H_{16}ON_4$, Formel II. *B.* Aus diazotiertem 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol und β -Naphthol

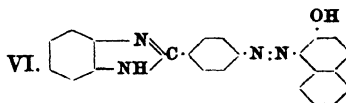
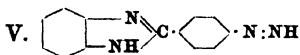
(MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2964). — Scharlachrote, undeutlich kristalline Masse (aus Eisessig). F: 156—157°. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkaliläugen mit roter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Lichtabsorption der Lösungen in Alkohol, in konz. Schwefelsäure und in Alkaliläugen: M., N.

{1-[Benzimidazolyl-(2)]-benzol} - (3 azo 4) - phenylendiamin - (1.3) $C_{19}H_{16}N_6$, Formel III. *B.* Aus 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit m-Phenylendiamin (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 907).

1 - [3 - (2.4 - Diamino - benzolazo) - benzyl] - 2 - [3 - (2.4 - diamino - benzolazo) - phenyl] - benzimidazol $C_{22}H_{18}N_{10}$, Formel IV. *B.* Aus 1-[3-Amino-benzyl]-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit m-Phenylendiamin (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 907). — Krystalle (aus Anilin). Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen.

4. 4-[Benzimidazolyl-(2)]-phenyldiimid $C_{13}H_{10}N_4$, Formel V.

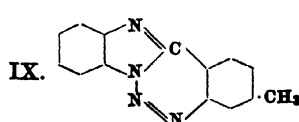
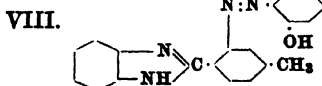
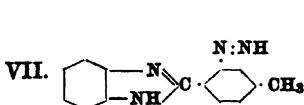
{1-[Benzimidazolyl-(2)]-benzol} - (4 azo 1) - naphthol - (2) $C_{23}H_{16}ON_4$, Formel VI. *B.* Aus diazotiertem 2-[4-Amino-phenyl]-benzimidazol und β -Naphthol (MIKLASZEWSKI,



NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2964). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 297—298°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwer in Eisessig. Unlöslich in Ammoniak; löslich in Alkaliläugen und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; Lichtabsorption dieser Lösungen: M., N.

2. 5-Methyl-2-[benzimidazolyl-(2)]-phenyldiimid $C_{14}H_{12}N_4$, Formel VII.

{1-Methyl-4-[benzimidazolyl-(2)]-benzol} - (3 azo 1) - naphthol - (2) $C_{24}H_{18}ON_4$, Formel VIII. *B.* Aus der Verbindung der Formel IX (Syst. No. 4027) und β -Naphthol beim



Erhitzen in alkoholisch-mineralsaurer Lösung (NIEMENTOWSKI, *B.* **31**, 323). — $C_{24}H_{18}ON_4$ + HCl. Ziegelrote Krystallmasse. F: 276° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

7. Verbindungen $C_nH_{2n-18}N_4 = N_2C_nH_{2n-19} \cdot N:NH$.

1. [3,5-Diphenyl-pyrazolyl-(4)]-diimid $C_{18}H_{12}N_4 =$
$$\begin{array}{c} \text{HN:N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$

4-Benzolazo-1,3,5-triphenyl-pyrazol $C_{27}H_{20}N_4 =$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N:N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$

B. Aus Diphenyltriketon beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol (DE NRUUVILLE, v. FREHMANN, B. 23, 3383). Entsteht auch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf β , γ -Dioxo- α -phenylhydrazono- α , γ -diphenyl-propan (?) (Bd. XV, S. 182) (DE N., v. P.) sowie auf Benzolazo-dibenzoylmethan (Bd. XV, S. 182) bei 120—125° (BEYER, CLAISEN, B. 21, 1703). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 156—157° (B., CL.; DE N., v. P.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (DE N., v. P.). Unlöslich in Alkalilauge (DE N., v. P.).

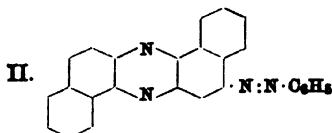
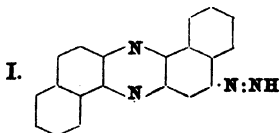
2. [3 (bezw. 5) - Phenyl - 5 (bezw. 3) - benzyl - pyrazolyl - (4)] - diimid $C_{18}H_{14}N_4 =$
$$\begin{array}{c} \text{HN:N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{HN:N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \end{array}$$

4-Benzolazo-1,3 (oder 1,5) - diphenyl - 5 (oder 3) - benzyl - pyrazol $C_{28}H_{22}N_4 =$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N:N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N:N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus ω -Benzolazo- ω -phenyl-acetyl-acetophenon (Bd. XV, S. 182) beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol (BÜLOW, GROTHOWSKY, B. 34, 1486). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 150°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

8. Verbindungen $C_nH_{2n-28}N_4 = N_2C_nH_{2n-29} \cdot N:NH$.

[1,2;5,6-Dibenzo-phenazinyl-(3)]-diimid $C_{30}H_{18}N_4$, Formel I.

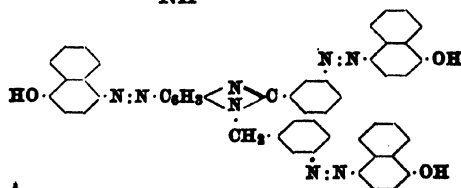
3-Benzolazo-1,2;5,6-dibenzo-phenazin $C_{30}H_{18}N_4$, Formel II. B. Aus [4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin (Bd. XVI, S. 373) beim Kochen mit Eisessig (MATTHES, B. 22, 3347). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 287°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.



B. Bis-azo-derivate der Stammkerne.

Derivat einer Verbindung $C_{18}H_{10}N_4 = \text{HN:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N:NH}$.

5 (oder 6) - [4-Oxy-naphthalin-1-azo]-1-[3-(4-oxy-naphthalin-1-azo)-benzyl]-2-[3-(4-oxy-naphthalin-1-azo)-phenyl]-benzimidazol $C_{50}H_{28}O_4N_8$, s. nebenstehende Formel. B. Aus diazotiertem 1-[3-Amino-benzyl]-5(oder 6)-amino-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol (S. 399) und α -Naphthol in alkoh. Lösung (PINNOW, WISKOTT, B. 32, 910). — Brauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser.



C. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_3H_4ON_2$.

1. Azoderivate des 3 (bezw. 5)-Oxy-pyrazols $C_3H_4ON_2$ (Bd. XXIII, S. 351).

4-Benzolazo-3 (bezw. 5)-oxy-pyrazol $C_9H_8ON_4 =$ $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot OH$ $\begin{matrix} HC : N \cdot NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv CO \\ | \\ HC : N \cdot NH \end{matrix}$ Vgl. hierzu 5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin

4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-pyrazol $C_{15}H_{13}ON_4 =$ $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot OH$ $\begin{matrix} HC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv CO \\ | \\ HC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin

S. 311.

4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-methylmercapto-pyrazol $C_{17}H_{15}N_4ClS =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot S \cdot CH_3$ $\begin{matrix} ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C \cdot SO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-mercapto-pyrazol (Bd. XXIV, S. 312) und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, A. 338, 225). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 109°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-methylsulfon-pyrazol $C_{17}H_{15}O_2N_4ClS =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot SO_2 \cdot CH_3$ $\begin{matrix} ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C \cdot SO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Bei der Oxydation von 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-methylmercapto-pyrazol mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 338, 226). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-äthylmercapto-pyrazol $C_{18}H_{17}N_4ClS =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot S \cdot C_2H_5$ $\begin{matrix} ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C \cdot S \cdot C_2H_5 \\ | \\ ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-mercapto-pyrazol (Bd. XXIV, S. 312) und Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, A. 338, 226). — Gelbe Nadeln. F: 112°.

4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-benzoylmercapto-pyrazol $C_{23}H_{17}ON_4ClS =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ $\begin{matrix} ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Aus 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-mercapto-pyrazol (Bd. XXIV, S. 312) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, A. 338, 227). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°.

Bis-[4-p-toluolazo-1-phenyl-3-chlor-pyrazolyl-(5)]-sulfid $C_{33}H_{24}N_8Cl_2S =$ $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot S \cdot C_6H_5]_2$ S. B. Beim Erhitzen von 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3,5-dichlor-pyrazol (S. 536) mit 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-chlor-5-mercapto-pyrazol (Bd. XXIV, S. 312) (MICHAELIS, A. 338, 227). — Gelbe Nadeln. F: 180°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalilauge.

3,4-Bis-benzolazo-1-phenyl-5-oxy-pyrazol $C_{21}H_{15}ON_6 =$ $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot OH$ $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot OH \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv CO \\ | \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot OH \end{matrix}$ Vgl. hierzu 3-Benzolazo-1-phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv CO$

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot N : N \cdot C_6H_5$, S. 556.

2. *Azoderivat des 4-Oxy-pyrazols* $C_8H_4ON_2$ (Bd. XXIII, S. 351).

5-Benzolazo-1-phenyl-4-oxy-pyrazol bzw. **1-Phenyl-4-oxo-5-phenylhydrazono-pyrazolin** $C_{18}H_{15}ON_4 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HO} \cdot \text{C} & \text{---} & \text{CH} \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & \text{---} & \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{ccc} & & \text{OC} \text{---} \text{CH} \\ & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} & \text{---} & \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array} \cdot \text{B.}$$
 Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz-Lösung auf 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol in alkal. Lösung (WOLFF, FERTIG, A. 313, 22). — Bronzeglänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 122—125°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther. Leicht löslich in Natronlauge oder warmer Soda-Lösung.

2. *Azoderivate des 5 (bzw. 3)-Oxy-3 (bzw. 5)-methyl-pyrazols* $C_8H_6ON_2$ (Bd. XXIII, S. 354).

4-Benzolazo-5 (bzw. 3)-oxy-3 (bzw. 5)-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}ON_4 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} & & \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & = & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} & & \end{array} \quad \text{Vgl. hierzu 5-Oxo-4-phenyl-}$$
hydrazono-3-methyl-pyrazolin $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$, Bd. XXIV, S. 325.

$$\begin{array}{ccc} & & \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{array}$$

4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_4 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} & & \end{array} \quad \text{Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-}$$
pyrazolin $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$, Bd. XXIV, S. 328.

$$\begin{array}{ccc} & & \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$

4-Benzolazo-1-phenyl-3-oxy-5-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_4 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & = & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & & \end{array}$$
 ist desmotrop mit 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3), S. 552.

4-Benzolazo-1-phenyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{22}H_{18}O_3N_4S =$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & = & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & & \end{array} \cdot \text{B.}$$
 Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (S. 552) in alkal. Lösung (MICHAELIS, A. 338, 232). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkaliläugen.

4-Benzolazo-1-o-tolyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{22}H_{20}O_3N_4S =$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & = & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 & & \end{array} \cdot \text{B.}$$
 Analog der vorhergehenden Verbindung (MICHAELIS, A. 338, 234). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

4-Benzolazo-1-p-tolyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{22}H_{20}O_3N_4S =$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & = & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 & & \end{array} \cdot \text{B.}$$
 Analog 4-Benzolazo-1-phenyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol (s. o.) (MICHAELIS, A. 338, 234). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

4-Benzolazo-1-[4-sulfo-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_4N_4S =$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N} & & \end{array} \quad \text{Vgl. hierzu 1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-phenyl-}$$
hydrazono-3-methyl-pyrazolin $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$, Bd. XXIV, S. 337.

$$\begin{array}{ccc} & & \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N} \end{array}$$

Anilin-⟨4azo4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] $C_{16}H_{16}ON_5 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} & & \end{array} \quad \text{Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-amino-phenyl-}$$
hydrazono]-3-methyl-pyrazolin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$, Bd. XXIV, S. 330.

$$\begin{array}{ccc} & & \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$

[Benzoldiazoniumhydroxyd-(4)]-⟨1azo4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol]
 $C_{16}H_{14}O_3N_6 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HO} \cdot \text{N}(:\text{N}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} & & \end{array} \quad \text{Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-}$$
[4-diazo-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin $\text{HO} \cdot \text{N}(:\text{N}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$,

$$\begin{array}{ccc} & & \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \end{array}$$
 Bd. XXIV, S. 332.

1.1' - Diphenyl - 3.3' - dioxy - 5.5' - dimethyl - [4.4' - azopyrazol] $C_{30}H_{18}O_2N_6 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot N \equiv N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{N}} \cdot N : N : \overset{\overset{||}{O}}{\underset{\underset{||}{O}}{C}} \cdot OH \quad HO \cdot \overset{\overset{||}{O}}{\underset{\underset{||}{O}}{C}} : N : N : C_6H_5$ ist desmotrop mit 1.1'-Diphenyl-5.5'-dimethyl-[4.4'-azopyrazolon], S. 554.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - methylmercapto - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{16}N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot S \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, A. 338, 196). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalilaugen.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - methylsulfon - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{16}O_2N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot SO_2 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Bei der Oxydation von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 338, 197). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - äthylmercapto - 3 - methyl-pyrazol $C_{18}H_{18}N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $C_2H_5 \cdot S \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) und Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, A. 338, 198). Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) mit Natriumäthylmercaptid in alkoh. Lösung (M.). — Rotgelbe Nadeln. F: 71°.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - phenylmercapto - 3 - methyl - pyrazol $C_{22}H_{18}N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $C_6H_5 \cdot S \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Beim Kochen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) mit Natriumphenylmercaptid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, A. 338, 199). — Gelbrote Tafeln oder Prismen. F: 115°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - phenylsulfon - 3 - methyl - pyrazol $C_{22}H_{18}O_2N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Bei der Oxydation von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-phenylmercapto-3-methyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 338, 199). Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) mit benzolsulfinsaurem Natrium in alkoh. Lösung (M., A. 338, 200). — Scharlachrote Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - benzoylmercapto - 3 - methyl - pyrazol $C_{23}H_{18}ON_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 338), Benzoylchlorid und Natronlauge (MICHAELIS, A. 338, 200). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - [carboxy - methylmercapto] - 3 - methyl - pyrazol, [4-Benzolazo-1-phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol]-8-essigsäure $C_{18}H_{16}O_2N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $HO_2C \cdot CH_3 \cdot S \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Beim Erhitzen von Chloressigester oder Chloressigsäure mit 4-Benzolazo-1-phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) in alk. Lösung (MICHAELIS, A. 338, 201). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Löslich in Soda-Lösung und Alkalilaugen. — $AgC_{18}H_{16}O_2N_4S$. Rote Nadeln. F: 193° (Zers.). Unlöslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig ist rot.

Bis - [4 - benzolazo - 1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazolyl - (5)] - sulfid $C_{32}H_{28}N_8S =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot N : N : C_6H_5 \quad C_6H_5 \cdot N : N : C \equiv C \cdot CH_3$
 $\overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{N}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \quad S \quad \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}}$. B. Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) mit 4-Benzolazo-1-phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) (MICHAELIS, A. 338, 202). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

Bis - [4 - benzolazo - 1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazolyl - (5)] - disulfid $C_{22}H_{20}N_4S_2 =$
 $CH_3 \cdot C \xrightarrow{N \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{C}} C \cdot N : N \cdot C_6H_5 \quad C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N}} C \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen des
 Quecksilbersalzes des 4-Benzolazo-1-phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazols (Bd. XXIV, S. 338)
 mit Jod in Toluol (MICHAELIS, A. 338, 203). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 115°.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - methylmercapto - 3 - methyl - pyrazol $C_{18}H_{18}N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot CH_3} C \cdot CH_3$. B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-mercapto-3-methyl-
 $CH_3 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}$
 pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, A. 338, 212). —
 Dunkelgelbe Krystalle. F: 82°.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - äthylmercapto - 3 - methyl - pyrazol $C_{19}H_{20}N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot CH_3} C \cdot CH_3$. B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-mercapto-3-methyl-
 $C_2H_5 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}$
 pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) und Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, A. 338, 212). —
 Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) mit Natrium-
 äthylmercaptid in alkoh. Lösung (M.). — Gelbe Krystalle. F: 61°.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - phenylmercapto - 3 - methyl - pyrazol $C_{22}H_{20}N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot CH_3} C \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Natriumphenylmercaptid auf
 $C_6H_5 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}$
 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) in alkoh. Lösung (MICHAELIS, A. 338,
 213). — Rote Tafeln oder Prismen. F: 108°. Löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther.
 Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - phenylsulfon - 3 - methyl - pyrazol $C_{22}H_{20}O_2N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot CH_3} C \cdot CH_3$. B. Bei der Oxydation von 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}$
 phenylmercapto-3-methyl-pyrazol mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, A. 338,
 213). Bei der Einw. von benzolsulfinsäurem Natrium auf 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-chlor-3-
 methyl-pyrazol (S. 538) in alkoh. Lösung (M.). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 146°.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - benzoylmercapto - 3 - methyl - pyrazol $C_{24}H_{20}ON_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot CH_3} C \cdot CH_3$. B. Aus 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-mercapto-3-methyl-
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}$
 pyrazol (Bd. XXIV, S. 338), Benzoylchlorid und Natronlauge (MICHAELIS, A. 338, 213). —
 Orange gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 5 - [carboxy - methylmercapto] - 3 - methyl - pyrazol,
[4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol]-S-essigsäure $C_{19}H_{18}O_2N_4S =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot CH_3} C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-mer-
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}$
 capto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) mit Chloressigester in alkalischer Lösung (MICHAELIS,
 A. 338, 214). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. — $Ba(C_{19}H_{17}O_2N_4S)_2$. Hell-
 gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 230°.

Bis - [4 - benzolazo - 1 - p - tolyl - 3 - methyl - pyrazolyl - (5)] - sulfid $C_{24}H_{20}N_4S =$
 $CH_3 \cdot C \xrightarrow{N \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{C}} C \cdot N : N \cdot C_6H_5 \quad C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}} C \cdot CH_3$. B. Beim Schmel-
 $N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{C} \xrightarrow{S} \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{N}$
 zen von 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) mit 4-Benzolazo-1-p-tolyl-
 5-mercapto-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 338) (MICHAELIS, A. 338, 214). — Gelbe Nadel-
 chen (aus Petroläther). F: 106°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

b) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

1. Azoderivate des 5(bzw.3)-Oxy-3(bzw.5)-phenyl-pyrazols $C_8H_8ON_4$,
 (Bd. XXIII, S. 387).

4 - Benzolazo - 5(bzw.3) - oxy - 3(bzw.5) - phenyl - pyrazol $C_8H_8ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot C_6H_5} C \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot C_6H_5} C \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 5-Oxo-4-phenyl-
 $HO \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{N}$ $HO \cdot \overset{||}{C} \cdot N \cdot NH$
 hydrazono-3-phenyl-pyrazolin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \xrightarrow{\overset{||}{C} \cdot C_6H_5} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 391.
 $OC \cdot NH \cdot \overset{||}{N}$

Anilin - <4 azo 4> - [5 - oxy - 1.3 - diphenyl - pyrazol] $C_{21}H_{17}ON_6 =$
 $H_2N \cdot C_6H_5 \cdot N : N : C \xrightarrow{HO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}} C \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 5-Oxo-4-[4-amino-phenylhydrazono]-1.3-diphenyl-pyrazolin
 $H_2N \cdot C_6H_5 \cdot NH : N : C \xrightarrow{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 394.

α -[4-[5-Oxy-1.3-diphenyl-pyrazol-4-azo]-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester
 $C_{27}H_{24}O_4N_6 =$
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : N : N : C_6H_4 \cdot N : N : C \xrightarrow{CH_3 \cdot \overset{\overset{CO}{\parallel}}{C}} C \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu [Acetyl-carbäthoxy-methylen]-[5-oxo-1.3-diphenyl-pyrazolinylden-(4)]-p-phenylendihydrazin
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : C \xrightarrow{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 394.

[1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] - <4 azo 1> - benzol - <4 azo 4> - [5-oxy-1.3-diphenyl-pyrazol] $C_{21}H_{24}O_2N_6 =$
 $CH_3 \cdot C \xrightarrow{N \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{CO}{\parallel}}{C} \cdot OH} C : N : N : C_6H_4 \cdot N : N : C \xrightarrow{HO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}} C \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu [1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-[5-oxo-1.3-diphenyl-pyrazolinylden-(4)]-p-phenylendihydrazin
 $CH_3 \cdot C \xrightarrow{N \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{CO}{\parallel}}{C} \cdot OH} C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : C \xrightarrow{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 394.

2. Azoderivat des 5-Oxy-3-benzyl-pyrazols $C_{10}H_{10}ON_2$.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-benzyl-pyrazol $C_{22}H_{18}ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \xrightarrow{HO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-benzyl-pyrazolin
 $C_6H_5 \cdot NH : N : C \xrightarrow{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C}} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 398.

c) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

5-Benzolazo-6-oxy-2.4-diphenyl-pyrimidin $C_{22}H_{16}ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C < \overset{\overset{N}{\parallel}}{C(C_6H_5)} \xrightarrow{C(OH) \cdot N} > C \cdot C_6H_5$. Vgl. 6-Oxo-5-phenylhydrazono-2.4-diphenyl-dihydropyrimidin
 $C_6H_5 \cdot NH : N : C < \overset{\overset{N}{\parallel}}{C(C_6H_5)} \xrightarrow{CO} > C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 416.

2. Azoderivate der Trioxy-Verbindungen.

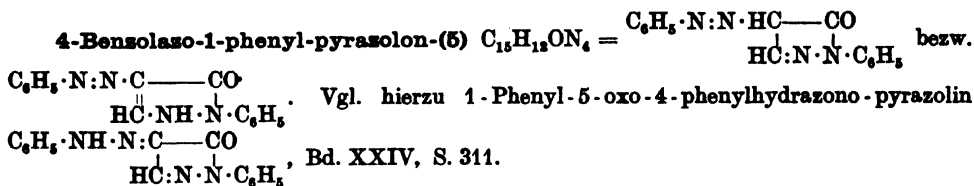
5-Benzolazo-2.4.6-trioxy-pyrimidin, 5-Benzolazo-barbitursäure $C_{10}H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 2.4.6-Trioxo-5-phenylhydrazono-hexahydropyrimidin
 $C_6H_5 \cdot NH : N : C < \overset{\overset{CO}{\parallel}}{C} \cdot NH > CO$, $HO \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{N}{\parallel}}{C} \cdot OH$
 Bd. XXIV, S. 509.

D. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

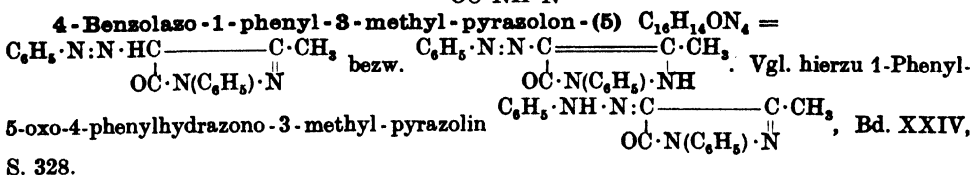
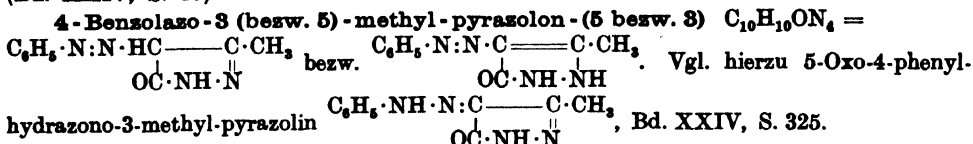
1. Azoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. Azoderivate des Pyrazolons-(3 bzw. 5) $C_8H_4ON_4$ (Bd. XXIV, S. 13).
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \xrightarrow{HC \cdot \overset{\overset{CO}{\parallel}}{N} \cdot NH} CO$
4-Benzolazo-pyrazolon-(3 bzw. 5) $C_8H_6ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N : C \xrightarrow{HC \cdot \overset{\overset{CO}{\parallel}}{N} \cdot NH} CO$
 $C_6H_5 \cdot NH : N : C \xrightarrow{HC \cdot \overset{\overset{CO}{\parallel}}{N} \cdot NH} CO$. Vgl. hierzu 5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin
 Bd. XXIV, S. 310.



2. Azoderivate des 3 (bzw. 5)-Methyl-pyrazolons-(5 bzw. 3) $C_4H_5ON_4$, (Bd. XXIV, S. 19).



4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) bzw. 4-Benzolazo-1-phenyl-3-oxy-5-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_4 =$ $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}}{\underset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}}{\text{C}}} \text{---} \overset{\text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{C}} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{\text{HO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5}{\underset{\text{HO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5}{\text{C}}} \text{---} \overset{\text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{C}} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$
B. Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 24) in alkal. Lösung (MICHAELIS, *B.* 38, 155; *A.* 338, 228, 230). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Petroläther). F: 99—100°. Löslich in Alkohol mit roter, in Äther, Benzol, Petroläther und Ligroin mit gelber Farbe (*M.*, *A.* 338, 230). Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe (*M.*, *A.* 338, 230). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 4-Benzolazo-1-phenyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol (*M.*, *B.* 38, 155; *A.* 338, 232). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 220—230° 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methyl-pyrazol (*M.*, KOTELMANN, *A.* 350, 318). — $NaC_{16}H_{13}ON_4$. Rote Blätter. Schmilzt gegen 207° (*M.*, *A.* 338, 231). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in Natronlauge. Wird durch Wasser und Alkohol in der Wärme zerlegt. — $C_{16}H_{14}ON_4 + HCl$. Rote Nadeln. F: 147—149° (*M.*, *A.* 338, 231). Zersetzt sich an der Luft und in wäßr. Lösung.

4-Benzolazo-1-[4-brom-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) bzw. 4-Benzolazo-1-[4-brom-phenyl]-3-oxy-5-methyl-pyrazol $C_{16}H_{13}ON_4Br =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}}{\underset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}}{\text{C}}} \text{---} \overset{\text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{C}} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{\text{HO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_4Br}{\underset{\text{HO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot C_6H_4Br}{\text{C}}} \text{---} \overset{\text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{C}} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-
5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* 358, 133). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 219°.

4-Benzolazo-1-phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Benzolazo-antipyrin $C_{17}H_{15}ON_4 =$ $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{N}}{\underset{\text{OC} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{N}}{\text{C}}} \text{---} \overset{\text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{C}} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.*
Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (S. 538) in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (MICHAELIS, SCHLECHT, *B.* 39, 1955). Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 328) mit überschüssigem Dimethylsulfat (*M.*, SCH., *B.* 39, 1954). — Rotgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther. Leicht löslich in Salzsäure mit tieferer Farbe. Unlöslich in Natronlauge.

4-Benzolazo-1-phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid, 4-Benzolazo-iminopyrin $C_{17}H_{17}N_5 =$ $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{\text{HN} \cdot \text{C} : \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{N}}{\underset{\text{HN} \cdot \text{C} : \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{N}}{\text{C}}} \text{---} \overset{\text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{C}} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin).
B. Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 334) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, KLOPSTOCK, *A.* 354, 104). — Gelbrote Blätter (aus Chloroform). F: 161°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in

Äther und Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. Zieht Kohlendioxyd an. — Salze $C_{17}H_{17}N_5 + HAc$ bzw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-amino-2,3-dimethyl-pyrazoliumsalze $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$

$H_2N \cdot \overset{|}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{|}{N}(CH_3) \cdot Ac$ — $C_{17}H_{17}N_5 + HCl$. Hellgelbe Schuppen. F: 126°. Liefert beim Behandeln mit Kalilauge die freie Base. — $C_{17}H_{17}N_5 + HI$. Schuppen (aus Wasser oder aus Nitrobenzol + Äther). F: 225°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{17}H_{17}N_5 + HCl + HgCl_2$. Niederschlag. F: 201°. — $2C_{17}H_{17}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 225°.

4-Benzolazo-1-phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)-äthylimid $C_{19}H_{21}N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). B. Aus 4-Benzol-

azo-1-phenyl-5-äthylamino-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIV, S. 334) und Methyljodid (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 107). — Salze $C_{19}H_{21}N_5 + HAc$ bzw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-äthylamino-2,3-dimethyl-pyrazoliumsalze $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot \overset{|}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{|}{N}(CH_3) \cdot Ac$ — $C_{19}H_{21}N_5 + HI$. Hellgelbe Schuppen. F: 218°. — $2C_{19}H_{21}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbrauner Niederschlag. F: 212°.

4-Benzolazo-1-o-tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) bzw. 4-Benzolazo-1-o-tolyl-3-oxo-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. $OC \cdot NH \cdot \overset{|}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ B. Beim Behandeln von 1-o-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) $\cdot HO \cdot \overset{|}{C} \cdot N \cdot \overset{|}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid (MICHAELIS, A. 338, 233). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Petroläther. Leicht löslich in Alkaliläugen. — $NaC_{17}H_{15}ON_4$. Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird durch heißes Wasser zerlegt. — $C_{17}H_{15}ON_4 + HCl$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure.

4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) bzw. 4-Benzolazo-1-p-tolyl-3-oxo-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. $OC \cdot NH \cdot \overset{|}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ B. Beim Behandeln von 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) $\cdot HO \cdot \overset{|}{C} \cdot N \cdot \overset{|}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, A. 338, 233). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 169° (M.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Petroläther; leicht löslich in Alkaliläugen (M.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphor-pentasulfid auf 220—230° 4-Benzolazo-1-p-tolyl-5-methyl-pyrazol (M., KOTELMANN, A. 350, 320). — $NaC_{17}H_{15}ON_4$. Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M.). — Wird durch heißes Wasser zerlegt. — $C_{17}H_{15}ON_4 + HCl$. Rote Nadeln. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (M.).

[1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3)]-〈4-azo 1〉-naphthol-(2) $C_{20}H_{15}O_2N_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ Vgl. hierzu Naphthochinon-(1.2)-[1-phenyl-3-oxo-5-methyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1) $O:C_{10}H_6:N:N:C \equiv CH \cdot CH_3$, Bd. XXIV, S. 273.

[1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)]-〈4-azo 1〉-naphthol-(2), Antipyrin-〈4-azo 1〉-naphthol-(2) $C_{21}H_{15}O_2N_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ Vgl. hierzu Naphthochinon-(1.2)-[1-phenyl-5-oxo-2,3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1) $O:C_{10}H_6:N:N:C \equiv CH \cdot CH_3$, Bd. XXIV, S. 276.

Anilin-〈4-azo 4〉-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{16}H_{15}ON_5 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot HC \equiv C \cdot CH_3$ Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-amino-phenyl-hydrazono]-3-methyl-pyrazolin $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH:N:C \equiv C \cdot CH_3$, Bd. XXIV, S. 330.

c) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

4-Benzolazo-3 (bezw. 5)-phenyl-pyrazolon-(5 bzw. 3) $C_{15}H_{13}ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$ Vgl. hierzu 5-Oxo-4-phenyl-
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ hydrazono-3-phenyl-pyrazolin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 391.

4-Benzolazo-1-methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{14}ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$ Vgl. hierzu 1-Methyl-
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ 5-oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-pyrazolin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 391.

[1,2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)]- <4 azo 1>-naphthol-(2), Isoantipyrin-
<4 azo 1>-naphthol-(2) $C_{21}H_{18}O_4N_4 =$ $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$ Vgl. hierzu
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} \end{array}$ Naphthochinon-(1,2)-[1,2-dimethyl-5-oxo-3-phenyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1)
 $O : C_{10}H_6 : N : N : C \text{---} CH \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 383.

Anilin-<4 azo 4>-[1,3-diphenyl-pyrazolon-(5)] $C_{21}H_{17}ON_5 =$
 $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$ Vgl. hierzu 5-Oxo-4-[4-amino-phenylhydrazono]-1,3-
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ diphenyl-pyrazolin $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 394.

α -{4-[1,3-Diphenyl-pyrazolon-(5)-4-azo]-benzolazo}-acetessigsäure-äthylester
 $C_{27}H_{24}O_4N_6 =$ $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$ Vgl. hierzu [Acetyl-
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ carbäthoxy-methylen]-[5-oxo-1,3-diphenyl-pyrazolinylden-(4)]-p-phenylendihydrazin
 $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 394.

[1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]- <4 azo 1>-benzol-<4 azo 4>-[1,3-diphenyl-
pyrazolon-(5)] $C_{31}H_{24}O_2N_8 =$ $CH_3 \cdot C \text{---} CH \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ Vgl. hierzu [1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinylden-(4)]-[5-oxo-1,3-diphenyl-pyrazolinylden-
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \\ \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ (4)]-p-phenylendihydrazin $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}$, Bd. XXIV, S. 394.

d) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}ON_2$.

1. Azoderivat des 2,4-Diphenyl-pyrimidons-(6) $C_{16}H_{12}ON_4$ (Bd. XXIV, S. 224).

5-Benzolazo-2,4-diphenyl-pyrimidon-(6) $C_{22}H_{16}ON_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot HC \text{---} \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{N} \end{array} \text{---} C \cdot C_6H_5$ Vgl. hierzu 6-Oxo-5-phenylhydrazono-2,4-diphenyl-
dihydropyrimidin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \\ \text{CO} \text{---} \text{N} \end{array} \text{---} C \cdot C_6H_5$, Bd. XXIV, S. 416.

2. Azoderivat des 1,2-Benzal-3-phenyl-pyrazolons-(5) $C_{16}H_{12}ON_4$.

4-Benzolazo-1,2-benzal-3-phenyl-pyrazolon-(5) (P) $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $C_{15}H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 391) mit Benz-
aldehyd auf 180—200° (v. ROTHENBURG, J. pr. [2] 50, 229;
52, 34). — Rotes Pulver. F: 131°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. Azoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1. Azoderivate des 3,5-Dioxo-pyrazolidins $C_3H_4O_2N_2$ (Bd. XXIV, S. 241).

4-Benzolazo-1-phenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin $C_{15}H_{12}O_2N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot HC \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$ Vgl. hierzu 1-Phenyl-3,5-dioxo-4-phenylhydrazono-pyrazo-
 lidin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$, Bd. XXIV, S. 449.

4-p-Toluolazo-3,5-dioxo-pyrazolidin $C_{10}H_{10}O_2N_4 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot HC \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{array}$
 Vgl. hierzu 3,5-Dioxo-4-p-tolyhydrazono-pyrazolidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{array}$
 Bd. XXIV, S. 448.

2. Azoderivat des 3,5-Dioxo-4-äthyl-pyrazolidins $C_5H_8O_2N_2$.

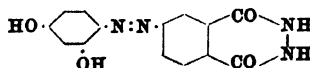
4-Benzolazo-1-phenyl-3,5-dioxo-4-äthyl-pyrazolidin $C_{17}H_{16}O_2N_4 =$
 $(C_6H_5 \cdot N : N)(C_6H_5)C \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \end{array}$ B. Aus 1-Phenyl-3,5-dioxo-4-äthyl-pyrazolidin (Bd. XXIV,
 S. 288) und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (MICHAELIS, SCHENK, *B.* **41**, 3872). —
 Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 188°. Die Lösung in Alkalilauge ist intensiv rot.

b) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

3-Benzolazo-1-phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin bzw. 3,4-Bis-benzol-
 azo-1-phenyl-5-oxo-pyrazol $C_{21}H_{16}ON_6 =$ $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ bzw.
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ B. Neben 5-Benzolazo-2-phenyl-1,2,3-triazol-carbonsäure-(4)
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5$ beim Kochen von N,N'-Diphenyl-formazylglyoxylsäure-phenylhydrazon
 (Syst. No. 3999) in Eisessig (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 152; *J. pr.* [2] **64**, 210). —
 Rote Nadeln (aus Eisessig, Benzol oder Alkohol). F: 216–217°. Sehr leicht löslich in siedendem
 Eisessig und in Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.
 Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett.

c) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

[1,4-Dioxo-tetrahydrophthalazin]-<6azo4>-resorcin $C_{14}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel bzw. desmotrope
 Formen. B. Aus diazotiertem 6-Amino-1,4-dioxo-tetra-
 hydrophthalazin und Resorcin in alkal. Lösung (CURTIUS, HOESCH, *J. pr.* [2] **76**, 326). —
 Dunkelrotes Pulver (aus Eisessig). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich
 in Benzol, Ligroin und Chloroform. Leicht löslich in Alkalilaugen, schwer in Säuren.



[1,4-Dioxo-tetrahydrophthalazin]-<6azo4>-anilin $C_{14}H_{11}O_2N_5 =$
 $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot NH \\ | \\ \text{CO} \cdot NH \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von
 6-Benzoldiazoamino-1,4-dioxo-tetrahydrophthalazin (S. 568) mit Anilin und salzsaurem Anilin
 auf 45° (CURTIUS, HOESCH, *J. pr.* [2] **76**, 328). — Die nicht rein erhaltene freie Verbindung
 bildet ein rotes amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 290° sich zu zersetzen;
 schmilzt noch nicht bei 300°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem
 Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. Löslich in Säuren und Alkalilaugen. — $C_{14}H_{11}O_2N_5$
 + HCl + $\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelrote Prismen. Schmilzt unscharf bei 240°. Löslich in heißem Wasser,
 schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

3. Azoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-4} O_3 N_2$.

5 - Benzolazo - 1.3 - diphenyl - barbitursäure $C_{22} H_{16} O_3 N_4 =$

$C_6 H_5 \cdot N : N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6 H_5) \\ CO \cdot N(C_6 H_5) \end{smallmatrix} > CO$. Vgl. hierzu 1.3-Diphenyl-2.4.6-trioxo-5-phenylhydrazono-hexahydropyrimidin $C_6 H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6 H_5) \\ CO \cdot N(C_6 H_5) \end{smallmatrix} > CO$, Bd. XXIV, S. 515.

b) Azoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_3 N_2$.

5 - Benzolazo - 1.3 - diphenyl - 5 - benzyl - barbitursäure $C_{25} H_{22} O_3 N_4 =$

$(C_6 H_5 \cdot N : N)(C_6 H_5 \cdot CH_2)C < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6 H_5) \\ CO \cdot N(C_6 H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Aus Benzoldiazoniumchlorid und 1.3-Diphenyl-5-benzyl-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 496) in alkal. Lösung (WHITELEY, Soc. 91, 1345). — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 170—171° (Zers.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol 1.3-Diphenyl-5-benzyl-barbitursäure, Anilin und Ammoniak. Bei der Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure auf 5-Benzolazo-1.3-diphenyl-5-benzyl-barbitursäure entsteht 1.3-Diphenyl-5-benzyl-barbitursäure; beim Erwärmen mit konz. Salzsäure und Alkohol entstehen außerdem Phenol, Stickstoff und Phenetol(?).

[4 - Nitro - benzol] - (1 azo 5) - [1.3-diphenyl-5-benzyl-barbitursäure] $C_{29} H_{21} O_6 N_5 =$

$(O_2 N \cdot C_6 H_4 \cdot N : N)(C_6 H_5 \cdot CH_2)C < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6 H_5) \\ CO \cdot N(C_6 H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (WHITELEY, Soc. 91, 1346). — Hellgelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol und Chloroform). Zersetzt sich bei 181—182°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Petroläther.

5 - Benzolazo - 1.3 - diphenyl - 5 - benzyl - 2 - thio - barbitursäure $C_{29} H_{22} O_3 N_4 S =$

$(C_6 H_5 \cdot N : N)(C_6 H_5 \cdot CH_2)C < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6 H_5) \\ CO \cdot N(C_6 H_5) \end{smallmatrix} > CS$. B. Bei der Kupplung von 1.3-Diphenyl-5-benzyl-2-thio-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 496) mit Benzoldiazoniumchlorid (WHITELEY, MOUNTAIN, Pr. chem. Soc. No. 355; Chem. N. 99, 234). — Gelbe Nadeln. F: 135° (Zers.).

c) Azoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-20} O_3 N_2$.

5 - Benzolazo - 1.3 - diphenyl - 5 - benzhydryl - barbitursäure $C_{35} H_{26} O_3 N_4 =$

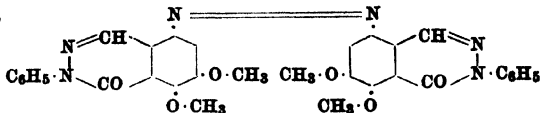
$C_6 H_5 \cdot N : N > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6 H_5) \\ CO \cdot N(C_6 H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Aus Benzoldiazoniumchlorid und 1.3-Diphenyl-5-benzhydryl-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 498) in alkal. Lösung (WHITELEY, Soc. 91, 1346). — Hellgelbe Prismen (aus Methanol). F: 160° (Zers.). — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton mit Methanol, von Benzol mit Petroläther oder von Alkohol mit Chloroform unter Abspaltung von 1.3-Diphenyl-5-benzhydryl-barbitursäure.

[4 - Nitro - benzol] - (1 azo 5) - [1.3-diphenyl-5-benzhydryl-barbitursäure] $C_{39} H_{25} O_6 N_5$

$= O_2 N \cdot C_6 H_4 \cdot N : N > C < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(C_6 H_5) \\ CO \cdot N(C_6 H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (WHITELEY, Soc. 91, 1347). — Stark lichtbrechende, gelbe Prismen (aus Chloroform + Methanol). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig 1.3-Diphenyl-5-benzhydryl-barbitursäure.

E. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

2,2'-Diphenyl-7,8,7',8'-tetramethoxy-[5,5'-azophthalazon] $C_{33}H_{26}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Azoopiansäure (Bd. XVI, S. 266) mit 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (CLAUS, PREDARI, *J. pr.* [2] 55, 179). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 258°. Unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure ist tiefrot.



F. Azoderivate der Carbonsäuren.

Azoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_6O_2N_2$.

1. **Azoderivat der 5 (bezw. 3) - Methyl-pyrazol-carbonsäure - (3 bezw. 5) $C_5H_6O_2N_2$** (S. 119).

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - methyl - pyrazol - carbonsäure - (3) $C_{17}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$

$CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus Benzolazo-acetonoxalsäure (Bd. XV, S. 378) und salzsaurem Phenylhydrazin in heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung (CLAISEN, ROOSEN, *A.* 278, 285). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 206—207°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol.

2. **Azoderivat der 2-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) $C_5H_6O_2N_2$** (S. 121).

[Benzol-sulfonsäure - (1)] - <4 azo 5 (bezw. 4) > - [2-methyl-imidazol-carbonsäure - (4 bezw. 5)] $C_{11}H_{10}O_6N_4S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot NH \text{---} C \cdot CH_3$ bezw.

$HO_2C \cdot C \cdot NH \text{---} C \cdot CH_3$. Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2-methyl-imidazolenin-carbonsäure - (4) $HO_2C \cdot C \cdot N \text{---} C \cdot CH_3$, S. 219.

b) Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. **Azoderivate der 5 (bezw. 3) - Phenyl-pyrazol-carbonsäure - (3 bezw. 5) $C_{10}H_8O_2N_2$** (S. 135).

4 - Benzolazo - 5 (bezw. 3) - phenyl-pyrazol-carbonsäure - (3 bezw. 5) $C_{16}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C = C \cdot CO_2H$

$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot NH \cdot N$ Vgl. hierzu 4-Phenylhydrazono-5-phenyl-pyrazolenin-carbonsäure - (3) $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot CO_2H$, S. 235.

4 - Benzolazo - 1,5 - diphenyl-pyrazol-carbonsäure - (3) - äthylester $C_{24}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{\underset{\underset{||}{N}}{C}} \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus Benzolazo-benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. XV, S. 381) und essigsaurem Phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung (BÜLOW, *B.* 37, 2205). — Orangefelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-o-Tolyl-4-o-toluolazo-5-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{24}H_{20}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot N$ auf die Natriumverbindung des α -Phenacyl-acetessigesters (Bd. X, S. 820) in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (BISCHLER, B. 26, 1884). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 179°.

2. Azoderivat der 2-Phenyl-imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5) $C_{10}H_8O_2N_2$ (S. 136).

[Benzol-sulfonsäure-(1)] - <4 azo 5(bzw. 4)> - [2-phenyl-imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5)] $C_{10}H_8O_2N_2S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot NH \xrightarrow{\quad} C \cdot C_6H_5$ bzw. $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot NH \xrightarrow{\quad} C \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2-phenyl-imidazolenin-carbonsäure-(4) $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot N \xrightarrow{\quad} C \cdot C_6H_5$, S. 235.

G. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.

Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_4H_4O_3N_2$.

1. Azoderivat der 4-Oxy-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5) $C_4H_4O_3N_2$ (S. 186).

5-Benzolazo-1-phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) bzw. 1-Phenyl-4-oxo-5-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{12}O_3N_4 = HO \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot N$. B. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz-Lösung auf 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (S. 186) in alkal. Lösung (WOLFF, FERTIG, A. 313, 16). — Rote Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 209° unter Gasentwicklung. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

2. Azoderivat der 5(bzw. 3) - Oxy - pyrazol - carbonsäure - (3 bzw. 5) $C_4H_4O_3N_2$ (S. 187).

4-Benzolazo-5(bzw. 3) - oxy - pyrazol - carbonsäure - (3 bzw. 5) $C_{10}H_8O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$ und Derivate. Vgl. hierzu 5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$ und Derivate, S. 248.

H. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren.

1. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

4-Benzolazo-pyrazolon-(5 bzw. 3) - carbonsäure - (3 bzw. 5) $C_{10}H_8O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot HC \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$ und Derivate. Vgl. hierzu 5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$ und Derivate, S. 248—252.

b) Azoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

5-Benzolazo-1-phenyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{16}O_3N_4 =$
 $HC \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : N$

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{||}{C} \text{---} CO \text{---} \overset{|}{N} \cdot C_2H_5$. B. Aus α, γ -Bis-benzolazo-glutaconsäure-diäthylester (Bd. XVI, S. 31) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen der Lösung in Alkohol auf dem Wasserbad (HENRICH, THOMAS, B. 40, 4929). — Braungelbe Krystalle. F: 163—164°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, warmem Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Ligroin.

2. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

1.3.1'.3'-Tetramethyl-[5.5'-azouracil]-dicarbonsäure-(4.4')-diamid $C_{14}H_{16}O_6N_8 =$
 $OC \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ \diagup \end{smallmatrix} \cdot C(CO \cdot NH_2) \begin{smallmatrix} \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \text{---} CO \text{---} C \cdot N : N \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ CO \end{smallmatrix} \cdot C(CO \cdot NH_2) \begin{smallmatrix} \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot CO$. B. Bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd (S. 255) mit Zinn und Salzsäure unter Eiskühlung (BEHREND, HUFSCMIDT, A. 343, 173; BEH., BEYTHIEN, A. 389 [1912], 217, 227). — Orangefelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 227° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in warmer Kalilauge unter Ammoniak-Entwicklung; löslich in konz. Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

J. Azoderivate der Amine.

Azoderivate der Monoamine.

a) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-1}N_3$.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{15}N_5 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin $H_2N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N} \text{---} C_6H_5 \cdot NH : N : C \text{---} C \cdot CH_3$, Bd. XXIV, S. 334.
 $HN : \overset{|}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N}$

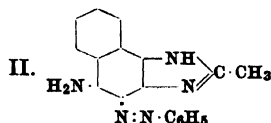
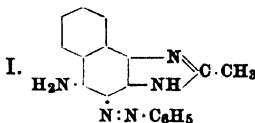
4-Benzolazo-1-phenyl-5-diäthylamino-3-methyl-pyrazol $C_{20}H_{23}N_5 =$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. B. Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) und Diäthylamin (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 108). — Gelbrote Krystalle (aus Ligroin). F: 82°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-piperidino-3-methyl-pyrazol $C_{21}H_{23}N_5$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 538) mit Piperidin und etwas Alkohol im Rohr auf 130—140° (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 108). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 1-Phenyl-4-amino-5-piperidino-3-methyl-pyrazol (S. 385). — $C_{21}H_{23}N_5 + HCl$. Rotes Pulver. F: 142°. Wird bei Einw. von Wasser zersetzt.

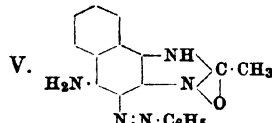
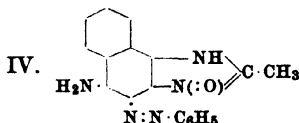
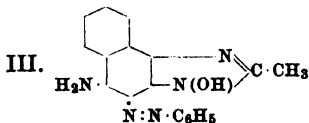
4-Benzolazo-1-phenyl-5-piperidino-2.3-di-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{23}H_{27}ON_5$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. — Jodid $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $H_3C \begin{smallmatrix} \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \begin{smallmatrix} \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot N \cdot \overset{||}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{N} \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot OH$
 $C_{23}H_{29}N_5 \cdot I$. B. Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-piperidino-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100—110° (MICHAELIS, KLOPSTOCK, A. 354, 109). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser und Alkohol.

b) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-13}N_3$.

3'-Benzolazo-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]¹⁾ $C_{18}H_{15}N_3$, Formel I bezw. II. B. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] (S. 329) in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, EYNON, *Soc.* 77, 1166). — Rote Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Die aus Toluol umkristallisierte Verbindung ist krystallwasserfrei. F: 220° bis 221°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Toluol. Die Lösung in alkoh. Salzsäure ist hellorange.

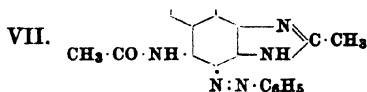
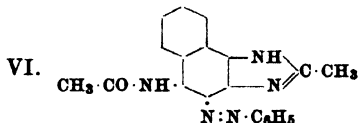


3'-Benzolazo-1-oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] bezw. 3'-Benzolazo-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1-oxyd bezw. 3'-Benzolazo-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1.2-oxyd $C_{18}H_{15}ON_3$, Formel III bezw. IV bezw. V. B. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf



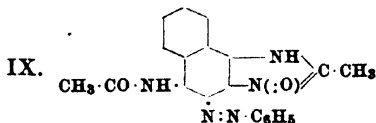
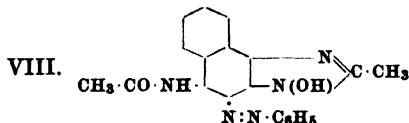
4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1-oxyd (S. 329) in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, PHILLIPS, *Soc.* 75, 1017). — Bronze glänzende Schuppen (aus Amylalkohol) oder dunkelviolette Nadeln (aus Anilin + Toluol). F: 257—260° (Zers.) (M., PH.; M., EYNON, *Soc.* 77, 1168). Sehr schwer löslich in Alkohol (M., PH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in alkoh. Salzsäure mit hellrotvioletter Farbe (M., EY.). — $C_{18}H_{15}ON_3 + HCl$. Bronze glänzende Nadeln (M., EY.).

3'-Benzolazo-4'-acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] $C_{20}H_{17}ON_3$, Formel VI bezw. VII. B. Beim Erhitzen von 3'-Benzolazo-4'-amino-2-methyl-[naphtho-

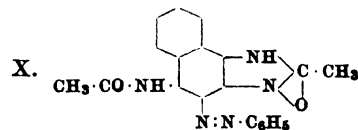


1'2':4.5-imidazol] mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (MELDOLA, EYNON, *Soc.* 77, 1167). — Orangefarbene Tafeln mit $1C_2H_5O$ (aus Alkohol). F: 253—254° (Zers.).

3'-Benzolazo-1-oxy-4'-acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] bezw. 3'-Benzolazo-4'-acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1-oxyd bezw.



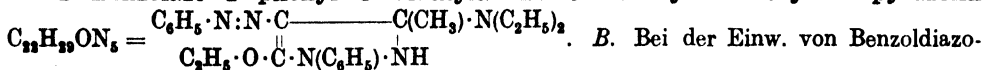
3'-Benzolazo-4'-acetamino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol]-1.2-oxyd $C_{20}H_{17}O_2N_3$, Formel VIII bezw. IX bezw. X. B. Beim Erwärmen der Lösung von 3'-Benzolazo-1-oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'2':4.5-imidazol] in Eisessig mit Acetanhydrid (MELDOLA, EYNON, *Soc.* 77, 1169). — Braune Schuppen mit $1C_2H_5O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 252°.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

K. Azoderivate der Oxy-amine.

4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 3 - diäthylamino - 5 - äthoxy - 3 - methyl - 4⁴ - pyrazolin



B. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf β -Diäthylamino-crotonsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumacetat (PRAGER, *B.* **34**, 3605; **36**, 1451). — Gelbe Platten (aus Benzol + Petroläther). F: 135—136° (P., *B.* **34**, 3606). Löslich in 50%iger Essigsäure; schwer löslich in Mineralsäuren (P., *B.* **34**, 3606). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Salzsäure (D:1,19) in Alkohol entstehen Anilin und 1-Phenyl-3-diäthylamino-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolidin (S. 478) (P., *B.* **36**, 1554). Die letztgenannte Verbindung entsteht neben Phenylhydrazin auch bei längerem Kochen von 4-Benzolazo-1-phenyl-3-diäthylamino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazolin mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (P., *B.* **36**, 1452). — $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ON}_5 + \text{HCl}$. F: 176—177° (P., *B.* **34**, 3605). Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Essigsäure. — Sulfat. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 110° (P., *B.* **36**, 1452).

XI. Diazo-Verbindungen.

(Vgl. die Einleitung zu isocyclischen Diazo-Verbindungen, Bd. XVI, S. 426.)

A. Diazoderivate der Stammkerne.

Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_4$.

1. Indazol-diazo-hydroxyd-(3) $C_7H_5ON_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(N_2 \cdot OH) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N$ bzw.

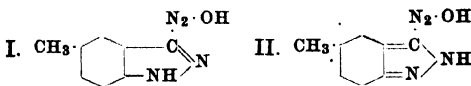
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(N_2 \cdot OH) \\ \diagdown N \end{smallmatrix} NH$. B. Beim Diazotieren von 3-Amino-indazol (Bd. XXIV, S. 112) in ca. 2%iger Salzsäure mit 10%iger Natriumnitrit-Lösung (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, A. 305, 351). Das Chlorid entsteht in fester Form beim Diazotieren von 3-Amino-indazol in konz. Salzsäure (B., v. G., A. 305, 352; B., B. 32, 1781) oder beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die gekühlte ätherische Lösung des Anhydrids (s. u.) (B.). — Bräunlich-gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 127—128° (B., v. G.). Verpufft beim Erhitzen; leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in kaltem Wasser; löst sich allmählich in verd. Natronlauge mit brauner Farbe (B., v. G.). — Liefert beim Kochen mit Wasser das Anhydrid (s. u.) (B., v. G.). Zersetzt sich langsam beim Kochen mit 2 n-Schwefelsäure (B., v. G.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 3-Chlor-indazol (B., v. G.). Kuppelt mit β -Naphthol in alkal. Lösung zu Indazol-(3azo1)-naphthol-(2) (S. 540) (B., v. G.; B.). — Salze: B. — Indazol-diazoniumchlorid-(3). Gelbliche Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 201,5° (Zers.). Löslich in Wasser mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht Indazol. Gibt in wäßr. Lösung mit Kaliumwismutjodid eine scharlachrote, mit Jod-Kaliumjodid-Lösung eine grünschwärze und mit Phosphorwolframsäure eine farblose Fällung. — $2N_2C_7H_5 \cdot N_3 \cdot Cl + PtCl_4 + aq(?)$. Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Schwärzt sich beim Erhitzen, ohne bis 300° zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Wasser.

Anhydrid, „Indazoltriazolen“ $C_7H_4N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N$ oder

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(N_2) \\ \diagdown N \end{smallmatrix} N$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, B. 35, 892; BAMBERGER, B. 53 [1920], 2316. — B. Beim Diazotieren von 3-Amino-indazol (Bd. XXIV, S. 112) und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumacetat (BAMBERGER, B. 32, 1780; B., v. GOLDBERGER, A. 305, 352). Beim Kochen von Indazol-diazo-hydroxyd-(3) (s. o.) mit Wasser (B., v. G.; B.). — Goldgelbe Nadeln. Reizt zum Niesen (B.). Ist im trocknen Zustand lichtempfindlich (B.). F: 105,5—106° (B.). Ist mit Wasserdampf teilweise unzersetzt flüchtig; sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Wasser, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Ligroin (B.). Löslich in verd. Mineralsäuren unter Bildung der entsprechenden Diazoniumsalze (B.). — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser Indazol (B.). Beim Behandeln mit verd. Kalilauge entstehen gelbe Flocken, die sich beim Kochen mit verd. Salzsäure lösen und auf Zusatz von Kaliumacetat Indazoltriazolen regenerieren (B.). Die salzsaure Lösung liefert bei längerem Kochen oder beim Behandeln mit Kupferpulver oder Kupferchlorür bei gewöhnlicher Temperatur 3-Chlor-indazol (B., v. G.; B.). Bei der Einw. von Kaliumjodid in verd. Salzsäure erhält man 3-Jod-indazol (B.). Indazoltriazolen gibt beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure 3-Brom-indazol, 5-Brom-indazol, 3,5-Dibrom-indazol und x.x.x.x'.x'-Pentabrom-diindazolyl-(3.3') (?) (Syst. No. 4027), außerdem Indazol, eine bromhaltige, bei 213° schmelzende Verbindung (Nadeln aus Benzol; rötet Lackmuspapier) und eine bei 232° schmelzende Verbindung (B.). Indazoltriazolen kuppelt in Alkohol mit

β -Naphthol zu Indazol-⟨3azo1⟩-naphthol-(2) (S. 540) und mit Dimethylanilin zu Indazol-⟨3azo4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] (B.). — $C_7H_7N_4 + AgNO_3$. Gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Explodiert bei ca. 210—211° (B.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $C_7H_7N_4 + HgCl_2$. Gelbliche, mikroskopische Nadeln. F: ca. 170—171° (Zers.) (B.). Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. 5-Methyl-indazol-diazohydroxyd - (3) $C_8H_8ON_4$, Formel I bzw. II.



Anhydrid, „Methylindazoltriazolen“ $C_8H_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ | N_2 \\ \diagdown N \end{smallmatrix} N$ oder

$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ | N_2 \\ \diagdown N \end{smallmatrix} N$ oder $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} C(:N_2) \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} N$. B. Man diazotiert 3-Amino-5-methyl-

indazol mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung und läßt auf das entstandene Diazohydroxyd verd. Salzsäure einwirken (BAMBERGER, A. 305, 369; B. 32, 1796). — Gelbe Platten (aus Ligroin), Nadeln (aus Wasser). F: 105,5—106,5° (B., B. 32, 1797). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und heißem Benzol, leicht in Äther, schwer in kaltem Ligroin und kaltem Wasser (B., B. 32, 1797). Reizt die Schleimhäute (B., B. 32, 1797).

3. 5.7-Dimethyl-indazol-diazohydroxyd - (3) $C_9H_{10}ON_4 =$

$(CH_3)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} C(N_2 \cdot OH) \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} N$ bzw. $(CH_3)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} C(N_2 \cdot OH) \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} NH$. B. Beim Diazotieren von

3-Amino-5.7-dimethyl-indazol mit Natriumnitrit und einem nicht zu großen Überschuß an Salzsäure unter Kühlung (BAMBERGER, A. 305, 327). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelber Niederschlag. Färbt sich beim Trocknen braun. Zersetzt sich bei 130°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton. Löst sich nur langsam in kalter verdünnter Salzsäure; löst sich in verd. Natronlauge und in Wasser erst beim Kochen; diese Lösungen sind gelb bis gelbbraun. — Liefert bei kurzem Kochen mit Wasser Dimethylindazoltriazolen (s. u.), bei längerem Kochen 5.7-Dimethyl-indazol. Die Lösung in verd. Alkohol oder Aceton gibt beim Versetzen mit alkal. α -Naphthol-Lösung eine schwach rote Färbung, die langsam über Blau in Rot übergeht; die Lösungen in Säuren, Alkalilaugen oder heißem Wasser geben mit alkal. α -Naphthol-Lösung sofort eine rote Färbung.

Anhydrid, „Dimethylindazoltriazolen“ $C_9H_8N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ | N_2 \\ \diagdown N \end{smallmatrix} N$ oder

$(CH_3)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ | N_2 \\ \diagdown N \end{smallmatrix} N$ oder $(CH_3)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} C(:N_2) \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} N$. B. Beim Diazotieren von 3-Amino-

5.7-dimethyl-indazol mit Natriumnitrit und überschüssiger Salzsäure unter anfänglicher Kühlung (B., B. 32, 1794). Aus 5.7-Dimethyl-indazol-diazohydroxyd-(3) beim Schütteln mit verd. Mineralsäuren (B.). — Lichtempfindliche, goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). Riecht eigentümlich und reizt die Schleimhäute. F: 80—81°; zersetzt sich bei ca. 120°. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Ist mit Wasserdampf unter geringer Zersetzung flüchtig. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol und siedendem Wasser, leicht in Essig-ester, schwer in kaltem Ligroin; leicht löslich in verd. Salzsäure.

B. Diazoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{10}H_{10}O_2N_4 =$
 $HO \cdot N(:N) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. — Chlorid $N_2C_{10}H_9O \cdot N_2 \cdot Cl$. B. Aus

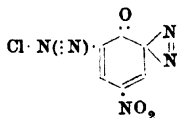
1-Phenyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) (Bd. XXIV, S. 271) und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 305). Nadeln (aus Chloroform beim Verdunsten). Zersetzt sich bei 120°. Färbt sich beim Aufbewahren rötlich. Leicht löslich in Wasser.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)-diazoniumhydroxyd-(4), Antipyrin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{11}H_{12}O_2N_4 =$ $HO \cdot N(\cdot N) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ (vgl. Antipyrin). — Chlorid. B. Aus 4-Amino-antipyrin (Bd. XXIV, S. 273) und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (KNORR, GEUTHER, A. 293, 57; K., STOLZ, A. 293, 68). Wird beim Eindampfen der wäßr. Lösung nicht verändert (K., St.). Gibt mit β -Naphthol in alkal. Lösung Antipyrin- $\langle 4 \text{ azo } 1 \rangle$ -naphthol-(2) (Bd. XXIV, 276) (K., G.). Liefert mit Dimethylamin in wäßr. Lösung unter Kühlung 1,1-Dimethyl-3-antipyrin-triazen (S. 568) (STOLZ, B. 41, 3852). Beim Behandeln mit Anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht 1-Phenyl-3-antipyrin-triazen (Bd. XXIV, S. 277) (K., St.). Gibt mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in essigsaurer Lösung Antipyrin- $\langle 4 \text{ azo } 4 \rangle$ -[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Bd. XXIV, S. 332) (K., St.).

1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{11}H_{12}O_2N_4 =$ $HO \cdot N(\cdot N) \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. — Chlorid. B. Aus 1-p-Tolyl-4-amino-5-methyl-pyrazolon-(3) und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (MICHAELIS, KOTELMANN, A. 350, 317). Wird beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 100° nicht verändert. Gibt mit β -Naphthol [1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3)]- $\langle 4 \text{ azo } 1 \rangle$ -[naphthol-(2)] (Bd. XXIV, S. 278).

b) Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$.

5-Nitro-o-chinon-diazid-(1)-diazoniumchlorid-(3)
 $C_6H_2O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel, s. Bd. XVI, S. 532.



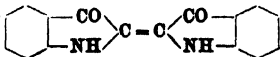
2. Diazoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Diazoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

5-Diazo-2,4-dioxo-tetrahydropyrimidin bzw. **5-Diazo-2,4-dioxy-pyrimidin**
 $C_4H_4O_3N_4 = HO \cdot N \cdot N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. $HO \cdot N \cdot N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} : \text{N} \\ \text{CH} - \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Diazo-uracil**. Existiert in einer roten und einer gelben Form. — B. Die rote Form entsteht aus 5-Amino-uracil und Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung (ANGELI, G. 24 II, 368) oder aus 5-Diazo-uracil-äthyläther (s. u.) beim Verseifen mit 1 Mol 1%iger Kalilauge in der Kälte und vorsichtigen Versetzen des entstandenen Kaliumsalzes mit 1 Mol Salzsäure (BEHREND, ERNERT, A. 258, 357). Die gelbe Form entsteht beim Erhitzen von 5-Diazo-uracil-äthyläther mit Wasser oder bei längerem Aufbewahren von 5-Diazo-uracil-carbonsäure-(4) bei Zimmertemperatur (B., E.). — Rubinrote Tafeln (aus Wasser) bzw. gelbe Krystalle (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (B., E.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (B., E.). — Wird durch warme verdünnte Säuren unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt (B., E.). — $KC_4H_3O_3N_4$. Hellrote Nadeln. Verpufft auf dem Platinblech (B., E.). Schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; leicht löslich in Kalilauge unter Zersetzung (B., E.).

5-Diazo-uracil-äthyläther $C_6H_5O_3N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot N \cdot N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Diazo-uracil-carbonsäure-(4) und Alkohol bei Zimmertemperatur, schneller bei Siedetemperatur (BEHREND, ERNERT, A. 258, 354). — Hellgelbe Blättchen. Spaltet beim Erwärmen auf 80–100° 1 Mol Alkohol ab; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und kaltem Wasser. — Liefert beim Reduzieren mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure unter Kühlung 5-Hydrazino-uracil (Bd. XXIV, S. 465). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht die gelbe Form des 5-Diazo-uracils (s. o.) Bei der Einw. von Salzsäure entsteht 1 Mol Stickstoff. Beim Behandeln mit kalter alkoholischer oder warmer wäßriger Kalilauge tritt völlige Zersetzung ein; bei der Einw. von 1 Mol kalter, 1%iger wäßriger Kalilauge entsteht die rote Form des 5-Diazo-uracils (s. o.).

b) Diazoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

Indigo-bis-diazoniumhydroxyd-(5.5') $HO \cdot N(:N) \cdot$  $\cdot N(:N) \cdot OH$
 $C_{16}H_{10}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. —
 Chlorid $N_2C_{16}H_{10}O_2(N_2 \cdot Cl)_2$. B. Aus
 5.5'-Diamino-indigo und Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung (EDER, M. 24, 14). — Nur in
 Lösung bekannt. Absorptionsspektrum: E.

3. Diazoderivate der Trioxo-Verbindungen.

5-Diazo-2.6-dioxo-4-oximinomethyl-tetrahydropyrimidin bzw. **5-Diazo-2.6-dioxy-pyrimidin-aldoxim-(4)** $C_5H_4O_4N_5 = HO \cdot N:N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH:N \cdot OH) \cdot NH \\ CO \text{-----} NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw.

$HO \cdot N:N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CH:N \cdot OH) \cdot N \\ C(OH) \text{-----} N \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Diazo-4-isonitrosomethyl-uracil**. B. Beim Behandeln von 5-Amino-4-methyl-uracil (Bd. XXIV, S. 478) in saurer Lösung mit 2 Mol Natriumnitrit oder aus 5-Brom-4-methyl-uracil beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (BEHREND, A. 245, 213). — Nadeln (aus Alkohol), mikroskopische Prismen mit $1\frac{1}{2} \cdot 2H_2O$ (aus Wasser). Verliert bei 95° $\frac{1}{2}$ —1 Mol, bei 130° ein weiteres Mol H_2O , das an feuchter Luft sehr schnell wieder aufgenommen wird (B., A. 245, 215, 218). Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak, schwerer in Soda-Lösung, unlöslich in verd. Säuren. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure. — Gibt bei Einw. von Zinnchlorür und verd. Salzsäure Isoxanthin (Syst. No. 4135) und Hydroxylamin (B., A. 245, 223). Liefert beim Auflösen in roter rauchender Salpetersäure eine Verbindung $C_5H_4O_6N_6$ (s. u.). Spaltet beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, allmählich auch beim Kochen mit Wasser Stickstoff ab.

Nitroderivat $C_5H_4O_6N_6 = C_5H_4O_4N_5(NO_2)(:N \cdot OH)(N:N \cdot OH)$. B. Beim Auflösen von 5-Diazo-4-isonitrosomethyl-uracil in roter rauchender Salpetersäure (BEHREND, A. 245, 222). — Nadeln. Verpufft bei 100°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung einer Verbindung $C_5H_4O_5N_5$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_5H_4O_5N_5$ (?). B. Beim Erhitzen des Nitroderivats mit Wasser (BEHREND, A. 245, 223). — Mikroskopische Nadeln. Verliert bei 125° $1H_2O$. Schwer löslich in Wasser. Löslich in Soda-Lösung mit gelber Farbe.

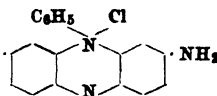
C. Diazoderivate der Oxo-carbonsäuren.

5-Diazo-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4) bzw. **5-Diazo-2.6-dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(4)** $C_5H_4O_5N_5 = HO \cdot N:N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot NH \\ CO \text{-----} NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw.

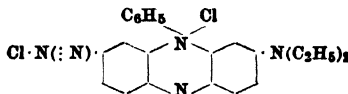
$HO \cdot N:N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot N \\ C(OH) \text{-----} N \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Formen, **5-Diazo-uracil-carbonsäure-(4)**. B. Aus 5-Amino-uracil-carbonsäure-(4) und Natriumnitrit in Salzsäure unter Kühlung (BEHREND, ERNERT, A. 258, 349). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Unbeständige, gelbliche Nadeln, die wechselnde Mengen Krystallwasser enthalten. Färbt sich bei 70—80° braun, verpufft bei 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Leicht löslich in Alkaliläugen. Bei längerem Aufbewahren an der Luft entsteht unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxyd die gelbe Form des 5-Diazo-uracils (S. 565). Die wäBr. Lösung wird beim Erwärmen vorübergehend purpurrot, entwickelt 1 Mol Kohlendioxyd und nahezu 2 Atome Stickstoff, wobei schließlich ein gelbes, amorphes Produkt entsteht. Liefert beim Reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Kühlung 5-Hydrazino-uracil-carbonsäure-(4) (S. 265). Gibt beim Behandeln mit Alkohol 5-Diazo-uracil-äthyläther (S. 565).

D. Diazoderivate der Amine.

2-Amino-phenasin-diazoniumchlorid-(7)-chlorphenylat-(9) $C_{18}H_{12}N_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Phenosafranin (S. 394) mit Natriumnitrit und $Cl \cdot N(:N) \cdot$ Salzsäure (NIETZKI, *B.* 16, 469). — Blau. — Liefert beim Kochen mit Wasser ein grau-violettes, beim Kochen mit Alkohol ein fuchsinrotes Produkt. — Chloraurat $C_{18}H_{12}N_5Cl_2 + 2AuCl_3$. Grünlichgraue Nadeln. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entweichen nahezu 2 Atome Stickstoff.



2-Diäthylamino-phenasin-diazoniumchlorid-(7)-chlorphenylat-(9) $C_{22}H_{21}N_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von *N,N*-Diäthyl-phenosafranin (S. 396) mit Natriumnitrit und Salzsäure (NIETZKI, *B.* 16, 471). — $C_{22}H_{21}N_5Cl_2 + PtCl_4$. Fast schwarze, kupferglänzende Nadeln.



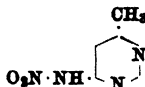
XII. Azoxy-Verbindungen.

(Vgl. die Einleitung zu isocyclischen Azoxy-Verbindungen, Bd. XVI, S. 620.)

3,3'-Dimethyl-1.5.1'.5'-tetraphenyl-[4.4'-azoxypyrazol] $C_{32}H_{28}ON_4 =$
 $CH_3 \cdot C \xrightarrow{N \cdot N(C_6H_5)} C \xrightarrow{N_2O} C \xrightarrow{N \cdot N(C_6H_5)} C \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitroso-3-methyl-1.5-diphenylpyrazol (Bd. XXIII, S. 189) durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (SACHS, ALSLEBEN, *B.* 40, 675). — Hellbraune Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). *F.*: 211°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Benzol und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

XIII. Nitramine.

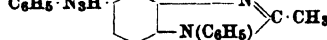
6-Nitramino-4-methyl-pyrimidin $C_5H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methylpyrimidon-(6)-nitrimid, Bd. XXIV, S. 85.



XIV. Triazene.

A. Triazenoderivate der Stammkerne.

1-Phenyl-3-[1-phenyl-2-methyl-benzimidazol-(5)]-triazen, 1-Phenyl-5-benzoldiazoamino-2-methyl-benzimidazol $C_{20}H_{17}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol in salzsaurer Lösung unter Kühlung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Natriumacetat (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] 74, 198). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Unbeständige, gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 184—185°. Unlöslich in Natronlauge. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit Salzsäure entweicht Stickstoff.



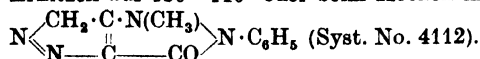
B. Triazenoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Triazenoderivate der Monooxo-Verbindungen.

1.1 - Dimethyl - 3 - antipyrin - triazen, Antipyrindiazodimethylamid, Diazoantipyrindimethylamin $C_{13}H_{17}ON_5 = (CH_3)_2N \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope

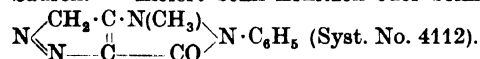
$$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$$

Form (vgl. Antipyrin). *B.* Beim Eingießen einer Lösung von Antipyrin-diazoniumchlorid-(4) in überschüssige Dimethylamin-Lösung unter Kühlung (STOLZ, *B.* 41, 3852). — Bräunlich-gelbe Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 107°, bei langsamem Erhitzen bei 110—112°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen auf 130—140° oder beim Kochen mit Xylol die Verbindung



1.1-Diäthyl - 3 - antipyrin - triazen, Antipyrindiazodiäthylamid, Diazoantipyrindiäthylamin $C_{15}H_{21}ON_5 = (C_2H_5)_2N \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw. desmotrope

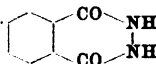
$$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$$
 B. Analog der vorangehenden Verbindung (STOLZ, *B.* 41, 3853). — Hellbraune Prismen (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen oder beim Kochen mit Xylol die Verbindung



1-Phenyl - 3 - antipyrin - triazen, 4-Benzoldiazooamino - antipyrin $C_{17}H_{17}ON_5 = C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethylpyrazolidylden-(4)]-triazen, Bd. XXIV, S. 277.

2. Triazenoderivate der Dioxo-Verbindungen.

1-Phenyl-3-[1.4-dioxo-tetrahydrophthalazyl-(6)]-triazen, 6-Benzoldiazooamino - 1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin $C_{14}H_{11}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.
B. Man behandelt 6-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin mit Natriumnitrit und Salzsäure und versetzt das Reaktionsgemisch mit salzsaurem Anilin und dann mit Natriumacetat unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] 76, 327). — Orangegelber Niederschlag mit 0,5 H₂O (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185—187°. Unlöslich in Ligroin, Äther, Benzol und Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in Alkalilösungen.



XV. Hydroxytriazene, Oxytriazene.

(Vgl. die Einleitung zu isocyclischen Hydroxytriazenen, Bd. XVI, S. 734).

3-Phenyl-1-antipyrin-3-oxy-triazen, Antipyrindiazo-phenylhydroxylamid, Antipyrilazohydroxyanilid $C_{17}H_{17}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot N : N \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ bzw.

$$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$$

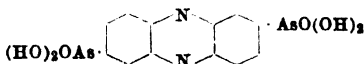
desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Antipyrin-diazoniumchlorid-(4), Phenylhydroxylamin und Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Salzsäure unter Eiskühlung (KNORR, MÜLLER, *A.* 328, 70). — Gelber Niederschlag. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Essigsäure oder verd. Mineralsäuren. Liefert mit Kupferacetat in Alkohol ein braunvioletttes Salz. Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine dunkelblaue Färbung. Mit α-Naphthylamin in kalter Essigsäure entsteht ein dunkelblaues Produkt.

XVI. Phosphinsäuren¹⁾.

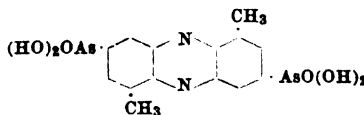
1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-phosphinsäure - (4) $C_{10}H_{10}O_3N_2ClP = (HO)_2OP \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Antipyrin, 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol oder dessen Chlormethylat mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (MICHAELIS, PASTERNAK, *B.* **32**, 2411). — Blättchen (aus Wasser). F: 191°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther und kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol. Verändert sich nicht beim Eindampfen mit verd. Salzsäure; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entsteht 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol. — $Ag_3C_{10}H_9O_3N_2ClP$. Weißes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak.

XVII. Arsinsäuren¹⁾.

Phenazin-diarsinsäure - (2.6) $C_{12}H_{10}O_6N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Oxydieren von 4-Aminophenyl-arsinsäure mit Ammoniumpersulfat in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BARROWCLIFF, PYMAN, REMFRY, *Soc.* **93**, 1900). — Hellbraune Blättchen mit 1 H₂O. Schmilzt nicht bis 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Beim Erhitzen auf 150° entweichen 2 Mol H₂O unter Bildung einer Verbindung $C_{12}H_8O_5N_2As_2$. — $Na_4C_{12}H_8O_5N_2As_2 + 11 H_2O$. Bräunlichgelbes Krystallpulver. Verliert im Vakuum 1,5 H₂O unter Rotfärbung; wird beim Erhitzen auf 100° wasserfrei und färbt sich hierbei bräunlichgelb. Löst sich bei 20° in 1,5 Tln. Wasser; unlöslich in Alkohol.



1.5-Dimethyl-phenazin-diarsinsäure - (3.7) $C_{14}H_{14}O_6N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Oxydieren von 2-Amino-toluol-arsinsäure - (5) mit Ammoniumpersulfat in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BARROWCLIFF, PYMAN, REMFRY, *Soc.* **93**, 1901). — Bräunlichgelbes Pulver mit 1 H₂O. Schmilzt nicht bis 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.



XVIII. C-Quecksilber-Verbindungen.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_3N_4Hg = \begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{---} & C & \text{---} & Hg & \text{---} & C & \text{---} & CH_3 \\ CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO & & OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIV, S. 33.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_3N_4Hg = \begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{---} & C & \text{---} & Hg & \text{---} & C & \text{---} & CH_3 \\ CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO & & OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXIV, S. 39.

¹⁾ Zur Nomenklatur vgl. indessen *Ergw.* Bd. XV/XVI, S. 425 Anm., 427 Anm., 448 Anm.

Register für den fünfundzwanzigsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

Acecaffin 473.
 Acet- s. auch Aceto- und Acetyl-.
 Acetallantursäure 89.
 Acetaminoacetaminophenyl-acetaminobenzylbenzimidazol 399.
 — benzophenaziniumhydr- oxyd 354, 355.
 Acetaminoacetoxy-phenazin 431, 433.
 — phenazinhydroxyphenylat 431.
 — phenylphenaziniumhydr- oxyd 431.
 Acetaminoacetyl-indazol 318.
 — rosindulin 354, 355, 411.
 Acetaminoäthyl-benzophenaziniumhydroxyd 363.
 — methylnaphthoimidazol- oxyd 330.
 Acetaminoanilino-benzophenazinhydroxyphenylat 355, 405, 410, 412, 415.
 — phenylbenzimidazol 338.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 355, 405, 410, 412, 415.
 Acetamino-aposafanon 433.
 — barbitursäure 496.
 — benzolazomethylnaphthoimidazol 561.
 — benzolazomethylnaphthoimidazoloxyd 561.
 — benzophenazin 352, 359, 363, 366, 367, 368.
 Acetaminobenzophenazinhydroxyäthylat 363.
 — hydroxymethylat 365.
 — hydroxyphenylat 352, 353, 363, 365, 366, 367, 368, 369.
 Acetamino-benzoylenbenzimidazol 473.
 — benzylacetaminoacetaminophenylbenzimidazol 399.

Acetamino-benzylacetamino-phenylbenzimidazol 340.
 — chinazon 464.
 — dianilinophenazinhydr- oxyphenylat 423.
 — dianilinophenylphenaziniumhydroxyd 423.
 — dibenzophenazinhydroxy- phenylat 379, 380, 381.
 Acetaminodimethyl-amino- diäthoxyphenazin 448.
 — benzimidazol 321, 325.
 — benzimidazolcarbon- säure 522.
 — chinazon 468.
 — naphthoimidazol 330.
 — naphthoimidazoloxyd 330.
 — phenazinhydroxyphenylat 344.
 — phenylchinazon 468.
 — phenylphenaziniumhydr- oxyd 344.
 Acetaminodiphenyl-benzimidazol 337.
 — chinoxalin 376.
 — chinoxalinhydroxyphenylat 376.
 Acetamino-flavindulin 381.
 — indazol 318.
 — isorosindon 442.
 Acetaminomethoxy- s. auch Methoxyacetamino-.
 Acetaminomethoxy-benzophenazinhydroxyphenylat 439.
 — diphenylchinoxalin 444.
 Acetaminomethyl-äthyl-naphthoimidazoloxyd 330.
 — benzimidazol 320.
 — benzophenazin 374.
 — benzophenaziniumhydr- oxyd 365.
 — naphthoimidazol 329.
 — naphthoimidazoloxyd 331.
 — phenazinhydroxyphenylat 342.
 — phenylbenzimidazol 321, 342.
 — phenylphenaziniumhydr- oxyd 342.

Acetaminooxy-benzophenazin 437.
 — benzophenazinhydroxy- phenylat 437, 439, 440, 442, 443.
 — phenazin 431.
 — phenazinhydroxyphenylat 433.
 — triphenyldihydrochinoxalin 376.
 Acetaminophenazinhydroxy- phenylat 335.
 Acetaminophenyl-acetamino-benzophenaziniumhydr- oxyd 354, 355.
 — acetaminobenzylbenzimidazol 340.
 — aminobenzophenaziniumhydroxyd 354.
 — benzimidazol 319, 337, 339, 340, 341.
 — benzophenaziniumhydr- oxyd 352, 353, 363, 365, 366, 367, 368, 369.
 — benzylbenzimidazol 337.
 — chinazon 471.
 — chinoxalon 471.
 — chloraminobenzophenaziniumhydroxyd 357.
 — dibenzophenaziniumhydr- oxyd 379, 380, 381.
 — nitroacetaminobenzo- phenaziniumhydroxyd 359.
 — nitroaminobenzophenaziniumhydroxyd 359.
 — perimidin 369.
 — phenaziniumhydroxyd 335.
 — pyrazol 327.
 — rosindulin 355, 405, 412.
 Acetaminopiperidinomethyl-phenylpyrazol 366.
 Acetamino-rosindon 437, 439, 440.
 — rosindulin 354, 408, 410, 411, 412.
 — styrylbenzimidazol 345, 346.
 — tetramethylbenzimidazoliumhydroxyd 324.

- Acetamino-trimethylbenzimidazol 324, 325.
 — triphenylchinoxaliniumhydroxyd 376.
 Aceto- s. auch Acet- und Acetyl-.
 Acetonylbenzochinoxalinsulfonsäure 302.
 Acetoxyacetamino-phenazin 431, 433.
 — phenazinhydroxyphenylat 431.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 431.
 Acetoxy-acetylanilino-benzophenazin 437.
 — acetylposafranin 431.
 — äthoxyphenacylbarbitursäure 104.
 — aminobenzalanthranilsäure, Lactam 42.
 — azodiphenylmethandicarbonsäurediäthylester 202.
 — bromäthoxyphenacylbarbitursäure 104.
 — bromphenacylbarbitursäure 101.
 — carbäthoxyphenylindiazencarbonsäureäthylester 202.
 — diacetylaminodiacyldiindolyl 436.
 — diäthylphenylpyrazolon 6.
 — dimethyluracil 64.
 — dioxodimethyltetrahydro-pyrimidin 64.
 — dioxomethyläthyltetrahydro-pyrimidin 65.
 — dioxomethyltetrahydro-pyrimidin 64.
 — dioxotetrahydro-pyrimidin 60.
 — diphenylacetylpyrazolidon 28.
 — methoxyphenacylbarbitursäure 104.
 — methyläthyluracil 65.
 — methylidiphenylpyrazolidon 28.
 — methylpyrazincarbonsäure 189.
 — methyluracil 64.
 — phenacylbarbitursäure 100.
 — tolacylbarbitursäure 101.
 — uracil 60.
 Acetyl- s. auch Acet- und Aceto-.
 Acetyl-acetkaffin 474.
 — acetaminodioxotetrahydrophthalazin 488.
 — acetaminindazol 318.
 — acetaminorosindulin 354, 355, 411.
 Acetyl-acetoxyaposafranin 431.
 — acetoxydiphenylpyrazolidon 28.
 — äthoxydiphenylimidazol 43.
 — äthoxyphenacyldialursäure 104.
 Acetyl-amino- s. auch Acet-amino-.
 Acetylamino-cytisin 463.
 Acetylanilino-acetoxybenzophenazin 437.
 — benzimidazol vgl. 319.
 — dimethylnaphthylpyrazoliumhydroxyd 312.
 — dimethylphenylpyrazoliumhydroxyd 312.
 — methyläthylphenylpyrazoliumhydroxyd 312.
 — methylbenzimidazol vgl. 323.
 — methylphenylbenzimidazol 321, 322.
 Acetyl-aposafranin 335.
 — bisacetaminomethylbenzimidazol 386.
 — bromäthoxyphenacyldialursäure 104.
 — bromdimethoxyphthalazon 67.
 — brompiazon 67.
 — bromphenacyldialursäure 101.
 — carbäthoxyphenacyldialursäure 285.
 — carbomethoxyphenacyldialursäure 285.
 — chiteninanhidrid 199.
 — cinchoteninanhidrid 194.
 — diacetoxyphthalazon 67.
 — dialursäure 86.
 — dianthranilid 42.
 — diazomethancarbonsäureäthylester vgl. 212.
 — dimethoxyphthalazon 67.
 — dimethylaposafranin 344.
 — dinitroacetaminindazol 318.
 — dioxotetrahydro-pyrimidincarbonsäureäthylester 255.
 — isobarbitursäure 60.
 — isophenosafuranin 389.
 — isorosindulin 363.
 — methoxydiphenylimidazol 43.
 — methoxyphenacyldialursäure 104.
 — methylaposafranin 342.
 — naphthindulin 379.
 — nitroacetaminorosindulin 359.
 — nitrorosindulin 359.
 — noropiazonmethyläther 66.
 Acetylopiazon 67.
 Acetyloxy- s. Acetoxy-.
 Acetyl-phenacyldialursäure 100.
 — pyrazolonessigsäureäthylester 214.
 — rosindulin 353.
 — safraninon 433.
 — tolacyldialursäure 101.
 — uracilcarbonsäureäthylester 255.
 — uramil 496.
 Äthenyl- s. a. Vinyl-.
 Äthenylnaphthylendiamindisulfonsäure 293.
 — sulfonsäure 289.
 Äthoxy-acetaminomethylphenylpyrazol 426.
 — acetylmercaptophenylbenzimidazol 26.
 — acetylmercaptotolylbenzimidazol 26.
 — äthylidiphenylimidazol 43.
 Äthoxyäthylmercaptotäthoxyäthylmercaptomethylenaminopyrimidin 447.
 — aminopyrimidin 55.
 — anilinopyrimidin 55.
 — anisidinopyrimidin 56.
 — benzylpyrimidon 58.
 — cyanaminopyrimidin 57.
 — cyaniminodihydropyrimidin 57.
 Äthoxyäthylmercaptodihydropyrimidylidenharnstoff 56.
 — thiocarbamidsäureäthylester 57.
 — thiocarbamidsäurepropylester 57.
 — thioharnstoff 57.
 Äthoxyäthylmercaptotäthoxyäthylmercaptodihydropyrimidin 55.
 — methoxyphenyliminodihydropyrimidin 56.
 — methoxyphenylthioureidopyrimidin 58.
 — methylenaminoäthoxyäthylmercaptopyrimidin 447.
 — methylpyrimidon 58.
 — nitroanilinopyrimidin 56.
 — nitrophenyliminodihydropyrimidin 56.
 — nitrophenylthioureidopyrimidin 57.
 — phenyliminodihydropyrimidin 55.
 — phenylthioureidopyrimidin 57.
 — pyrimidincarbonsäureamid 197.
 — pyrimidon 55.

- Äthoxyäthylmercapto-pyr-
 imidylsenfö 447.
 — pyrimidylthiocarbamid-
 säureäthylester 57.
 — pyrimidylthiocarbamid-
 säurepropylester 57.
 — thiocarbonylamino-
 pyrimidin 447.
 — thiopyrimidon 59.
 — thioureidopyrimidin 57.
 — toluidinopyrimidin 56.
 — tolyliminodihydro-
 pyrimidin 56.
 — tolylthioureidopyrimidin
 57, 58.
 — ureidopyrimidin 56.
 Äthoxyamino-anilino-
 pyrimidin 60.
 — aposafranon 449.
 — methylphenylpyrazol 426.
 — phenylchinoxalon 506.
 — phenylthioimidazolidon 1.
 pyrimidon 60, 63.
 Äthoxy-anilinopyrimidin 8.
 — anilinopyrimidon 60.
 — antipyrin 3.
 — benzaminomethylphenyl-
 pyrazol 426.
 — benzimidazol 25.
 — benzochinoxalindicarbon-
 säurehydroxyphenylat
 202.
 — benzochinoxalindicarbon-
 säurehydroxytolylat 202.
 — benzolsulfonyloxotetra-
 hydropyrazin 2.
 — benzyluracil 60, 61.
 — bromphenylbenzimidazol-
 thion 26.
 — chinazol 28.
 — chinoxalindicarbonsäure
 202.
 — chinoxalonesigsäureäthyl-
 ester 279.
 — cyanmethylaminomethyl-
 phenylpyrazol 426.
 — cytosin 60.
 — diäthylaminobenzolazo-
 methylphenylpyrazolin
 562.
 — dimercaptopyrimidin 61.
 — dimethylphenylpyrazolon
 3.
 — dioxobenzyltetrahydro-
 pyrimidin 60, 61.
 — dioxomethyltetrahydro-
 pyrimidin 60.
 — dioxotetrahydrochinoxalin
 69.
 — dioxotetrahydropyrimidin
 59.
 — diphenylacetylimidazol
 43.
- Äthoxy-diphenylimidazolidin-
 carbonsäureäthylester
 vgl. 193.
 — diphenylimidazol 42.
 — dithiontetrahydro-
 pyrimidin 61.
 — dithiouracil 61.
 — iminophenyliminotetra-
 hydropyrimidin 60.
 Äthoxymercapto-äthyl-
 mercaptopyrimidin 59.
 — bromphenylbenzimidazol
 26.
 — methylmercaptopyrimidin
 59.
 — methylphenylbenzimidazol
 27.
 — methyltolylbenzimidazol
 27.
 — phenylbenzimidazol 26.
 — phenyltetramethylen-
 benzimidazol 31.
 — tolylbenzimidazol 26.
 Äthoxymethyl-chinoxalon 30.
 — diphenylimidazol 43.
 — mercaptopyrimidon 55.
 — mercaptothiopyrimidon
 59.
 — phenylbenzimidazolthion
 27.
 — phenylpyrazolylcroton-
 säureäthylester 190.
 — phenylpyridazon 14.
 — pyrimidon 15.
 — tolylbenzimidazolthion 27.
 — uracil 60.
 Äthoxynitrophenylchinoxalon
 41.
 Äthoxyoxo-iminotetrahydro-
 pyrimidin 60, 63.
 — phenyliminotetrahydro-
 pyrimidin 60.
 — phenyltetrahydrochin-
 azolin 26.
 — thionmethyltetrahydro-
 pyrimidin 61.
 Äthoxyoxyphenylchinoxalon
 76.
 Äthoxyphenacyl-acetyldialur-
 säure 104.
 — benzoyldialursäure 104.
 — dialursäure 104.
 Äthoxyphenyl-aminodi-
 phenylbenzochinoxa-
 liniumhydroxyd 384.
 — benzimidazolthion 26.
 — benzylphthalazon 44.
 — chinoxalon 41.
 — iminodihydropyrimidin 8.
 — naphthotartrazonium-
 hydroxyd 202.
 — phthalazon 28.
 — pyrazolcarbonsäure 187.
 — pyrazolonesigsäure 213.
 — pyridazinon 30.
- Äthoxyphenyl-pyrimidincar-
 bonsäure 192.
 — pyrimidoncarbonsäure 280.
 — tetramethylenbenzimid-
 azolthion 31.
 Äthoxy-thioaminophenyl-
 imidazolidon 1.
 — tolylbenzimidazolthion 26.
 — tolylnaphthotartrazonium-
 hydroxyd 202.
 — uracil 59.
 Äthyl-acetaminobenzophen-
 aziniumhydroxyd 363.
 — acetoxydioxomethyltetra-
 hydropyrimidin 65.
 — acetoxymethyluracil 65.
 — acetylaminoobenzophen-
 azin 353.
 — acetylpyrazolcarbonsäure
 223.
 — äthoxyäthylmercaptodi-
 hydropyrimidylideniso-
 harnstoff 56.
 — äthoxyäthylmercaptopyr-
 imidylisoharnstoff 56.
 — äthoxydiphenylimidazol
 43.
 Äthylamino-acetaminobenzo-
 phenaziniumhydroxyd
 408.
 — äthylaminophenazinium-
 hydroxyd 390.
 — anilinobenzophenazinhydr-
 oxyphenylat 407.
 — anilinophenylbenzophen-
 aziniumhydroxyd 407.
 — barbitursäure 494.
 — benzolazodimethylphenyl-
 pyrazoliumsälze 553.
 — benzophenazin 347.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 349, 362.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 347, 360.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 377.
 — dimethylaminobenzophen-
 aziniumhydroxyd 405.
 — dimethylaminomethyl-
 phenaziniumhydroxyd
 402.
 — dioxotetrahydrophtal-
 azin 488.
 — methylbenzophenazin 373.
 — methylbenzophenazinium-
 hydroxyd 371.
 — methylphenaziniumhydr-
 oxyd 341.
 — oxybenzophenazinium-
 hydroxyd 441.
 — oxydimethylphenazinium-
 hydroxyd 435.
 — oxymethylphenazinium-
 hydroxyd 434.

- Äthylamino-oxyphenazinium-
 hydroxyd 432.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 349, 362.
 — phenylrosindulin 407.
 Äthyl-anilalloxan 509.
 — anilinalloxan 509.
 Äthylanilino-dibenzophenazi-
 niumhydroxyd 378.
 — dimethylphenylpyrazo-
 liumhydroxyd 310.
 Äthylanilinomethyl-äthyl-
 phenylpyrazoliumhydr-
 oxyd 310.
 — phenylbenzylpyrazolium-
 hydroxyd 310.
 — phenylpyrazol 310.
 — phenylpyrimidin 329.
 — propylphenylpyrazolium-
 hydroxyd 310.
 Äthyl-benzylanilalloxan 509.
 — benzylianilalloxan 509.
 — bisoxybenzophenazinyl-
 amin 438.
 Äthylbrom-äthyltribromoxy-
 dioxomethylhexahydro-
 pyrimidin 53.
 — äthyltribromoxymethyl-
 hydrouracil 53.
 — äthylmercaptodihydro-
 pyrimidylidenisoharn-
 stoff 12.
 — äthylmercaptopyrimidyl-
 isoharnstoff 12.
 — indazolcarbonsäure 130.
 — indazylessigsäure 132.
 — methoxyphenylpyridazon
 32.
 Äthyl-chinidin 40.
 — chinin 40.
 — chinotxin 40.
 — chitenidin 198.
 — chloraminooxydimethyl-
 phenaziniumhydroxyd
 435.
 — chloraminooxymethyl-
 phenaziniumhydroxyd
 435.
 — cyanmalonsäuredianilid
 211.
 — diaminobenzophenazi-
 niumhydroxyd 405.
 — diaminomethylphenazi-
 niumhydroxyd 402.
 — diazomethancarbonsäure-
 äthylester 115.
 — diazomethancarbonsäure-
 methylester 115.
 — dibarbiturylamin 500.
 — dichloraminooxymethyl-
 phenaziniumhydroxyd
 435.
 — dimethoxydiphenylimid-
 azolidon 74.
 Äthyl-dimethylaminoäthyl-
 aminophenaziniumhydr-
 oxyd 394.
 — dimethylaminobenzophen-
 aziniumhydroxyd 361.
 — dioxotetrahydropyrimidin-
 carbonsäure 255.
 — dioxydiphenylimidazoli-
 don 74.
 — diphenylpyridazinoncar-
 bonsäure 234.
 Äthylendiphenyldiamin-
 dialloxan 509.
 Äthyl-harminsäure 171.
 — imidazoldicarbonsäure 166.
 — indazylessigsäure 131.
 — isorosindulin 362.
 — kaffeidin 512.
 — mercaptoäthylpyrimi-
 don 18.
 Äthylmercaptoamino-äthyl-
 pyrimidin 18.
 — methylpyrimidin 16, 17.
 — methylpyrimidylessig-
 säure 278.
 — pyrimidin 9.
 — pyrimidincarbonsäure 275.
 — pyrimidon 62, 63.
 Äthylmercapto-anilino-
 pyrimidin 9.
 — anisidinopyrimidin 10.
 — benzalaminopyrimidon
 505.
 — benzaminopyrimidon 62.
 Äthylmercaptobenzolazo-
 methyl-phenylpyrazol
 549.
 — tolylpyrazol 550.
 Äthylmercaptobenzyl-
 mercapto-aminopyrimi-
 din 59.
 — iminodihydropyrimidin 59.
 — pyrimidon 58.
 Äthylmercapto-benzyl-
 pyrimidon 10.
 — carbäthoxyaminopyr-
 imidon 62.
 — carboxyaminopyrimidon
 62.
 — cyanpyrimidon 276.
 Äthylmercaptodihydro-
 pyrimidylidenthio-carb-
 amidsäureäthylester 10.
 — harnstoff 10.
 Äthylmercapto-dimethyl-
 pyrimidon 17, 19.
 — iminoäthylidihydro-
 pyrimidin 18.
 — iminodihydropyrimidin 9.
 Äthylmercaptoiminodihydro-
 pyrimidin-carbonsäure
 275.
 — carbonsäureäthylester 276.
 — carbonsäureamid 276.
 Äthylmercaptoiminomethyl-
 dihydro-pyrimidin 16, 17.
 — pyrimidylessigsäure 278.
 Äthylmercaptomethoxy-
 phenyliminodihydro-
 pyrimidin 10.
 Äthylmercaptomethyl-benzyl-
 pyrimidon 17, 36.
 — dihydropyrimidyliden-
 thiocarbamidsäureäthyl-
 ester 17.
 — dihydropyrimidyliden-
 thioharnstoff 17.
 — phenylbenzoylpyrazol 33.
 — pyrimidon 10, 15, 16.
 — pyrimidoncarbonsäure
 277.
 — pyrimidoncarbonsäure-
 äthylester 278.
 — pyrimidonessigsäure 278.
 — pyrimidonessigsäureäthyl-
 ester 278.
 — pyrimidylthiocarbamid-
 säureäthylester 17.
 — thiopyrimidon 18.
 Äthylmercaptotonitro-anilino-
 pyrimidin 9.
 — phenyliminodihydropyr-
 imidin 9.
 Äthylmercaptooxo-benz-
 iminotetrahydropyr-
 imidin 62.
 — carbäthoxyiminotetra-
 hydropyrimidin 62.
 — carboxyiminotetrahydro-
 pyrimidin 62.
 — dihydropyrimidylessig-
 säure 11.
 — iminotetrahydropyrimidin
 62, 63.
 Äthylmercaptophenyl-chin-
 azolon 29.
 — iminodihydropyrimidin 9.
 — pyrimidon 32.
 — thioueidopyrimidin 10.
 Äthylmercapto-phthalimido-
 pyrimidon 505.
 — pyrimidon 8.
 Äthylmercaptopyrimidon-
 carbonsäure 275.
 — carbonsäureäthylester 276.
 — carbonsäurenitril 276.
 — essigsäure 276, 277.
 Äthylmercaptopyrimidyl-
 senföl 427; polymeres 427.
 — thiocarbamidsäureäthyl-
 ester 10.
 Äthylmercapto-thiocarbonyl-
 aminopyrimidin 427;
 polymeres 427.
 — thiopyrimidon 13.
 — thioueidomethylpyr-
 imidin 17.
 — thioueidopyrimidin 10.
 — toluidinopyrimidin 9, 10.

- Äthyl-mercaptopolylimino-
 dihydropyrimidin 9, 10.
 — methylacetylpyrazol-
 carbonsäure 221.
 — phenosafranin 396.
 Äthylphenyl-acetylänilino-
 methylpyrazolium-
 hydroxyd 312.
 — äthylanilinomethyl-
 pyrazoliumhydroxyd 310.
 — benzoylanilinomethyl-
 pyrazoliumhydroxyd 313.
 — benzylcyanpyrazolon 234.
 — benzylpyrazoloncarbon-
 säurenitril 234.
 — dimethylaminomethyl-
 pyrazolon 454.
 — methylänilinomethyl-
 pyrazoliumhydroxyd 309.
 — propylanilinomethyl-
 pyrazoliumhydroxyd 310.
 Äthyl-piperidyläthylmethoxy-
 chinolylketon 38.
 — pseudoharnsäure 496.
 — pyrimidoncarbonsäure 220.
 — rosindulin 349.
 — sulfonmethylphenyl-
 benzoylpyrazol 34.
 Äthylthio- s. Äthylmercapto-.
 Äthyl-toluidinalloxan 510.
 — uracilcarbonsäure 255.
 — uramil 494, 503.
 — ureidobarbitursäure 496.
 Alanylhistidin 516.
 Aldehydo- s. Formyl-.
 Algol-blau 3 G 107.
 — grün B 504.
 Allansäure 476.
 Allantoin 474.
 Allantoinimid 476.
 Allantursäure 50, 475.
 Allokaffursäure 282.
 Alloxan-äthylanilin 509.
 — äthylbenzylanilin 509.
 — äthyltoluidin 510.
 — anilin 508.
 — anisidin 510.
 — barbiturylimid 499.
 — benzytanilin 509.
 — brenzcatechin 103.
 — chloranilin 509.
 — diäthylanilin 509.
 — diäthylchloranilin 509.
 — dimethylanilin 508.
 — dimethylchloranilin 509.
 — dioxomethyltetrahydro-
 pyrimidylimid 487.
 — diphenylamin 509.
 — guajacol 103.
 — kresol 100.
 — methylanilin 508.
 — methylanisidin 511.
 — methylbenzylanilin 509.
 — naphthol 101.
 — naphthylamin 510.
 Alloxan-phenetidin 510.
 — phenol 99.
 — pyrogallol 107.
 — resorcin 103.
 — säure vgl. 281.
 — tetramethylphenyl-
 diamin 510.
 — toluidin 510.
 Alloxanyltetramethylphenyl-
 lendiamin 510.
 Allyl-arabotetraoxybutylimid-
 azolthion 98.
 — mercaptoarabotetraoxy-
 butylimidazol 98.
 — mercaptotetraoxybutyl-
 imidazol 98.
 — phenylhydrazimethyl-
 benzoessäure 127.
 — tetraoxybutylimidazol-
 thion 98.
 Allylthio- s. Allylmercapto-.
 Amethystviolett 397.
 Amine 308; s. auch Mono-
 amine, Diamine usw.
 Amine, Diazoderivate 567.
 Aminoacetamino-äthylbenzo-
 phenaziniumhydroxyd
 408.
 — benzophenazinhydroxy-
 äthylat 408.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 408, 410, 411,
 412, 415.
 — phenazinhydroxyphenylat
 389.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 354, 408, 410,
 411, 412, 415.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 389.
 Aminoacetylcytisin 463.
 Aminoäthoxy- s. a. Äthoxy-
 amino-
 Aminoäthoxy-äthylmercapto-
 pyrimidin vgl. 446.
 — aposafranon 449.
 — methyldiäthylpyrimidin
 20.
 — pyrimidon vgl. 505, 506.
 Aminoäthylamino-äthylphen-
 aziniumhydroxyd 390.
 — phenazinhydroxyäthylat
 390.
 — phenazinhydroxyphenylat
 336, 396.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 336, 396.
 Aminoäthyl-aposafranin 336.
 — auramin 621.
 — barbitursäure 503.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 347, 360.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 377.
 — imidazol 315.
 Aminoäthylmercapto-methyl-
 pyrimidin vgl. 429.
 — pyrimidincarbonsäure vgl.
 520.
 — pyrimidon vgl. 505.
 Aminoamino-anilinophenazin
 393.
 — anilinophenazinhydroxy-
 phenylat 393.
 — anilinophenylphenazi-
 niumhydroxyd 393.
 — naphthylaminobenzo-
 phenazin 413.
 Aminoaminophenyl-amino-
 benzylbenzimidazol 399.
 — benzimidazol 399.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 353, 354.
 — tolylbenzimidazol 400.
 Aminoanilino-äthoxypyrimi-
 din vgl. 428.
 — aminophenylbenzimidazol
 399, 400.
 — aposafranin 393.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 354, 406, 411,
 413, 414, 415.
 — dibenzophenazinhydroxy-
 phenylat 417, 419.
 — dimethyltolylphenazi-
 niumhydroxyd 404.
 — flavindulin 419.
 — methylbenzophenazin 415.
 — methyldiäthylpyrimidin
 463.
 — methylphenylbenzimidazol
 342.
 — nitrophenylbenzimidazol
 339.
 — oxyaminophenyl-naphtho-
 imidazolsulfonsäure 527.
 — oxydihydrobenzophenazin
 436.
 — oxyphenyl-naphthoimid-
 azolsulfonsäure 298.
 — phenazinhydroxyphenylat
 391, 397.
 Aminoanilinophenyl-benz-
 imidazol 338.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 354, 406, 411, 413,
 414, 415.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 417, 419.
 — phenaziniumhydroxyd 391,
 397.
 — pyrazol 308, 385, 535, 536.
 Amino-anisidinophenazin-
 hydroxyphenylat 392.
 — anisidinophenylphenazi-
 niumhydroxyd 392.
 — apoharmin 323.
 — aposafranon 430, 432, 433.
 — barbitursäure 492.

Aminobarbitursäure-diimid
vgl. 493.
— imid 493.
— triimid vgl. 493.
Aminobenzalmino-dimethyl-
uracil 495.
— methyluracil 495.
— oxoiminotetrahydropyr-
imidin vgl. 483.
Aminobenzalbis-methylindol
382.
— methylketol 382.
— tetrahydrochinaldin 375.
Amino-benzimidazol 319.
— benzimidazol 463.
Aminobenzolazo-dimethyl-
phenylpyrazoliumsälze
553.
— methylnaphthoimidazol
561.
— methylnaphthoimidazol-
oxyd 561.
Aminobenzophenazin 346,
359, 360, 366, 367, 368.
Aminobenzophenazin-hydr-
oxyäthylat 347, 360.
— hydroxybenzylat 352.
— hydroxymethylat 347, 360,
364.
— hydroxyphenylat 347, 348,
361, 364, 366, 367, 368,
369.
— sulfonsäurehydroxy-
phenylat 524.
Aminobenzoylenbenzimidazol
472.
Aminobenzyl-aminoamino-
phenylbenzimidazol 399.
— aminophenylbenzimidazol
340.
— benzophenaziniumhydr-
oxyd 352.
— mercaptopyrimidon vgl.
505.
— oxyaminophenylnaptho-
imidazolsulfonsäure 527.
Aminobisaminophenylbenz-
imidazol 400.
Aminobutyl-dibenzophenazin
382.
— diphenylchinoxalin 377.
— phenanthrenochinoxalin
382.
Aminocarbäthoxyamino-
dimethyluracil 485.
— dioxotetrahydropyrimidin
485.
— dioxypyrimidin 485.
— methyluracil 485.
— uracil 485.
Amino-carbonsäuren 511.
— chinazon 464.
— chinoxalin 326.
— chinoxalincarbonsäure 228.

Amino-chinoxalincarbon-
säureureid 522.
— chloracetaminodimethyl-
uracil 484.
— chloracetaminomethyl-
uracil 484.
— chlorlactylaminodimethyl-
uracil 485.
— cyanacetaminodimethyl-
uracil 484.
— cyanacetaminomethyl-
uracil 484.
— cytisin 463.
Aminoderivate
der Dicarbonsäuren 519.
— der Dioxoverbindungen
473.
— der Dioxyverbindungen
446.
— der Disulfonsäuren 525.
— der Monocarbonsäuren 511.
— der Monooxoverbindungen
450.
— der Monooxyverbindungen
425.
— der Monosulfonsäuren 523.
— der Oxocarbonsäuren 521.
— der Oxy-carbonsäuren 520.
— der Oxyoxoverbindungen
504.
— der Oxy-sulfonsäuren 526.
— der Tetraoxoverbindungen
503.
— der Tricarbonsäuren 519.
— der Trioxoverbindungen
491.
— der Trioxyverbindungen
449.
Amino-diäthylaminophenazin-
hydroxyphenylat 396.
— diäthylaminophenylphen-
aziniumhydroxyd 396.
— diäthylbarbitursäure 494.
— dianilinophenazinhydroxy-
phenylat 422.
— dianilinophenylphenazi-
niumhydroxyd 422.
— dibenzophenazin 377, 380.
— dibenzophenazinhydroxy-
äthylat 377.
— dibenzophenazinhydroxy-
phenylat 378, 380, 381,
382.
Aminodimethylamino-äthyl-
benzophenaziniumhydr-
oxyd 405.
— benzophenazinhydroxy-
äthylat 405.
— benzophenazinhydroxy-
phenylat 406, 413.
— diäthoxyphenazin 448.
— dibenzophenazinhydroxy-
phenylat 419.

Aminodimethylamino-
dimethyldimethylphenyl-
phenaziniumhydroxyd
403.
— dimethylphenazin 403.
— dimethylphenazinium-
hydroxyd 401.
— flavindulin 419.
Aminodimethylaminomethyl-
äthylphenaziniumhydr-
oxyd 402.
— phenazin 401.
— phenazinhydroxyäthylat
402.
— phenazinhydroxymethylat
401.
— phenazinhydroxyphenylat
402.
— phenylphenaziniumhydr-
oxyd 402.
— tolylphenaziniumhydr-
oxyd 401.
Aminodimethylamino-phen-
azin 394.
— phenazinhydroxyphenylat
396.
— phenylbenzophenazinium-
hydroxyd 406, 413.
— phenyldibenzophen-
aziniumhydroxyd 419.
— phenylphenaziniumhydr-
oxyd 396.
— pikrylphenaziniumhydr-
oxyd 396.
— trinitrophenylphen-
aziniumhydroxyd 396.
Aminodimethyl-barbitursäure
494.
— benzimidazol 320, 325.
— benzimidazoloxoyd 325.
— benzophenaziniumhydr-
oxyd 371.
— chinazon 468.
— glycyllaminodimethyluracil
486.
— imidazol 460.
— isorosindulin 413.
— isoserylaminodimethyl-
uracil 486.
— phenazinhydroxyphenylat
344.
— phenylphenaziniumhydr-
oxyd 344.
— thiobarbitursäure 502.
— tolylphenaziniumhydr-
oxyd 344.
— uracilcarbonsäure 265.
Aminodioxoiminohexahydro-
pyrimidin vgl. 492.
Aminodioxomethyltetra-
hydro-chinazolin 490.
— pyrimidin vgl. 487.
Aminodioxotetrahydro-chin-
azolin 488.
— chinoxalin 488.

- Aminodioxotetrahydro-**
 phthalazin 487.
 — phthalazinbiscarbonsäure-
 äthylester 488.
 — pyrimidin vgl. 481, 487.
 — pyrimidincarbonsäure vgl.
 523.
Aminodioxy- s. a. **Dioxy-**
 amino-.
- Aminodioxy-carbäthoxy-pyri-**
 dylessigsäure, Lactam
 283.
 — carboxypyridylessigsäure,
 Äthylester des Lactams
 283.
 — chinazolin 488.
 — chinoxalin 488.
 — mercaptopyrimidin 502.
 — methylchinazolin 490.
 — methylmercaptopyrimidin
 vgl. 449.
 — phenazinhydroxyphenylat
 448.
 — phthalazin 487.
 — pyrimidin vgl. 446, 447.
- Aminodiphenyl-äthoxyph-**
 nylbenzochinoxalinium-
 hydroxyd 384.
 — aminophenylchinoxali-
 niumhydroxyd 376.
 — barbitursäure 494.
 — benzimidazol 337.
 — benzochinoxalinhydroxy-
 phenylat 383.
 — chinoxalin 375.
 — chinoxalinhydroxypheny-
 lat 375.
 — tolylbenzochinoxalinium-
 hydroxyd 383.
- Aminoflavindulin** 380, 381,
 382.
- Aminoformamino-diäthyl-**
 uracil 483.
 — dimethyluracil 483.
 — dioxotetrahydropyrimidin
 483.
 — dioxypyrimidin 483.
 — iminothionetrahydropyr-
 imidin 487.
 — methylthiouracil 486.
 — methyluracil 483.
 — oxothionetrahydropyr-
 imidin 487.
 — oxymercaptopyrimidin
 487.
 — thiouracil 487.
 — uracil 483.
- Aminoformylamino-** s.
 Ureido-.
- Aminoformyldimethylpyrazo-**
 lyl-essigsäureäthylester
 124.
 — propionsäureäthylester
 124.
- Aminoformyliminodihydro-**
 pyrazin-dicarbonsäure
 268.
 — tricarbonsäure 274.
- Amino-formylmethylcarboxy-**
 benzylpyrazolon 234.
 — glycylaminodimethyl-
 uracil 485.
 — harman 331.
 — hydrouracil 479.
 — imidazolon vgl. 451.
 — imidazylessigsäure 512.
 — imidazypropionsäure 513.
- Aminoiminomethyl-** s.
 Guanyl-.
- Amino-indanthren** 503.
 — indazol 317, 318.
 — isorosindon 441.
 — lophin 376, 377.
 — malonylguanidin 493.
 — malonylharnstoff 492.
 — mercaptodioxotetrahydro-
 pyrimidin vgl. 507.
 — mercaptouracil 502.
- Aminomethoxy-** s. a. **Meth-**
 oxyamino-.
- Aminomethoxy-aposafranon**
 448.
 — dibenzophenazin 445.
 — diphenylchinoxalin 444.
 — methyl-diäthylpyrimidin
 20.
 — methylpyrimidin 428.
 — phenanthrenochinoxalin
 445.
 — phenazin 432.
 — pyrimidin vgl. 428.
 — pyrimidon vgl. 506.
- Aminomethyläthyl-benzo-**
 phenaziniumhydroxyd
 371.
 — phenaziniumhydroxyd 341.
- Aminomethylamino-dibenzo-**
 phenazinhydroxypheny-
 lat 418.
 — flavindulin 418.
 — methylphenaziniumhydr-
 oxyd 390.
 — phenazinhydroxymethylat
 390.
 — phenazinhydroxyphenylat
 391, 396.
 — phenyldibenzophenazi-
 niumhydroxyd 418.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 391, 396.
 — phenylpyrimidon 490.
- Aminomethyl-barbitursäure**
 493, 502.
 — benzimidazol 320.
 — benzophenazin 370, 373.
 — benzophenazinhydroxy-
 äthylat 371.
 — benzophenazinhydroxy-
 methylät 371.
- Aminomethyl-benzophen-**
 aziniumhydroxyd 347,
 360, 364.
 — chinazolon 487.
 — hydantoin 479.
 — imidazolon 451, 460.
 — indazol 319, 320.
 — isorosindon 442.
- Aminomethylmercaptop-dioxy-**
 tetrahydropyrimidin vgl.
 507.
 — oxooximinodihydropyr-
 imidin vgl. 507.
 — pyrimidin vgl. 427.
 — uracil 84.
- Aminomethyl-naphtho-imid-**
 azol 329.
 — imidazoloxyd 330.
 — imidazolsulfonsäure 523.
 — phenazin 370, 373.
- Aminomethyl-phenanthrolon**
 470.
 — phenazinhydroxyäthylat
 341.
 — phenazinhydroxyphenylat
 341.
- Aminomethylphenyl-aur-**
 amin 621.
 — benzimidazol 321, 342, 343.
 — chlorrosindulin 357.
 — phenaziniumhydroxyd 341.
 — pyrazolonimid vgl. 451.
 — pyridazin 328.
- Aminomethyl-pyrazol, Deri-**
 vate vgl. 309.
 — pyridinoindol 331.
 — pyrimidin 316.
 — pyrimidonesigsäure 261.
 — pyrrolopyridin 323.
 — tolylphenaziniumhydr-
 oxyd 341.
- Amino-naphtheurhodol** 437,
 440.
 — naphthindon 444.
 — naphthophenanthreno-
 pyrazin 384.
 — naphthophenazin 346, 359,
 360, 366, 367, 368.
 — naphthoprasindon 438.
 — naphthyldibenzophenazin
 vgl. 473.
 — naphthyldibenzophenazi-
 niumhydroxyd 379.
 — naphthyldibenzophenazon-
 imid vgl. 473.
 — nitrophenylbenzophen-
 aziniumhydroxyd 349.
 — oxalaminomethyluracil
 484.
 — oxocarbonsäuren 521.
 — oxotetrahydropyrimidin
 vgl. 451.
 — oxothionetrahydropyr-
 imidin vgl. 481.

- Aminooxy-äthoxyphenazin-
 hydroxyphenylat 449.
 — äthoxyypyrimidin vgl. 446,
 447.
 — äthylmercaptopyrimidin
 vgl. 446.
 — äthylphenaziniumhydr-
 oxyd 432.
 — aposafranon 448.
 — benzophenazin 437, 440,
 443.
 — benzophenazinhydroxy-
 äthylat 441.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 437, 438, 439,
 440, 441, 442, 443.
 — carbonsäuren 520.
 — chinazolin 464.
 — chindolin 436.
 — chinoxalin vgl. 429.
 — chinoxalincarbonsäure-
 ureid 522.
 — dibenzophenazinhydroxy-
 phenylat 444.
 — dihydrobornylenoimidazo-
 lon 22.
 — dimethylchinazolin 468.
 — dimethylphenazinhydr-
 oxyäthylat 435.
 — dimethylphenazinium-
 hydroxyd 434.
 — iminooximinodihydro-
 pyrimidin vgl. 507.
 — indolochinolin 436.
 — methoxyphenazinhydr-
 oxyphenylat 448.
 — methoxyypyrimidin vgl.
 446.
 Aminooxymethyl-amino-
 phenylpyrimidin vgl. 430.
 — benzophenazin 443, 444.
 — chinazolin 467.
 — naphthophenazin 443.
 — phenazin 434.
 Aminooxymethylphenazin-
 carbonsäurehydroxy-
 äthylat 521.
 — disulfonsäure 526.
 — hydroxyäthylat 434.
 — hydroxybenzylat 435.
 — hydroxymethylat 434.
 — sulfonsäurehydroxyäthylat
 526.
 Aminooxy-methylpyrimidin
 vgl. 429.
 — naphthophenazin 437, 440,
 443.
 — phenazin 430, 432.
 Aminooxyphenazin-carbon-
 säure 520.
 — hydroxyäthylat 432.
 — hydroxyphenylat 430, 431,
 432, 433.
 — sulfonsäure 526.
 Aminooxyphenyl-benzimid-
 azolenin vgl. 434.
 — pyrazol vgl. 429.
 — pyridazin 430.
 — pyrimidin vgl. 430.
 Aminooxy-pyrimidin vgl. 427,
 428.
 — pyrimidincarbonsäure vgl.
 520.
 — pyrimidon vgl. 505.
 — sulfonsäuren 526.
 — triphenyldihydrochin-
 oxalin 375.
 Amino-pentamethylenglycyl-
 aminodimethyluracil 486.
 — perimidin vgl. 329.
 — phenanthrenochinoxalin
 380.
 — phenazin 333.
 — phenazindiazoniumchlorid-
 chlorphenylat 567.
 — phenazine. Konstitution
 der Salze und Anhydro-
 basen 331.
 — phenazinhydroxyphenylat
 333.
 — phenosafranin 398.
 — phenyläthoxythioimid-
 azolidon 1.
 Aminophenylamino-benzo-
 phenaziniumhydroxyd
 353, 354.
 — benzylbenzimidazol 340.
 — diphenylchinoxalinium-
 hydroxyd 376.
 — oxydiphenyldihydro-
 chinoxalin 376.
 — phenylbenzimidazol 400.
 Aminophenyl-benzimidazol
 319, 336, 339, 340.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 347, 348, 361, 364,
 366, 367, 368, 369.
 — benzylbenzimidazol 337.
 — bismethylindolylmethan
 382.
 — bismethyltetrahydro-
 chinolylmethan 375.
 — chinazolon 471.
 — chinoxalon 471.
 — chloraminobenzophen-
 aziniumhydroxyd 357.
 — dialursäure 508.
 — diaminobenzophen-
 aziniumhydroxyd 411.
 — diaminophenaziniumhydr-
 oxyd 398.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 378, 380, 381, 382.
 — dimethylaminorosindulin
 408.
 — dimethyloxymethyl-
 pyrazolon 4.
 — glycyllaminomethyluracil
 485.
 Aminophenyl-hydantoin 489.
 — isorosindulin 413.
 — naphthoimidazoldisulfon-
 säure 525.
 — naphthylbenzimidazol 337.
 — nitroaminobenzophen-
 aziniumhydroxyd 359.
 — perimidin 369.
 — phenanthrolin 374.
 — phenanthrolincarbonsäure
 519.
 — phenazim vgl. 470.
 — phenaziniumhydroxyd 333.
 — phenazonimid vgl. 470.
 — pyrazol 326.
 — pyrazolon vgl. 450.
 — pyrazoloncarbonsäure 208,
 245.
 — pyrimidincarbonsäure 518.
 — rosindulin 354, 406, 411.
 — tolylbenzimidazol 337, 340.
 — tribenzophenazinium-
 hydroxyd 384.
 Amino-phthalylhydrazin 487.
 — pikrylphenaziniumhydr-
 oxyd 335.
 — piperidinomethylphenyl-
 pyrazol 385.
 — propionylhistidin 516.
 — pyrazincarbonsäure 218.
 — pyrazol 308.
 — pyrazolonimid vgl. 450.
 — pyrimidoncarbonsäure 254,
 256.
 — pyrimidoncarbonsäure-
 äthylester 254.
 — pyrimidonessigsäureamid
 261.
 — rosindon 437, 438, 439, 440.
 — rosindulin 353, 354, 406,
 409, 412.
 — safranöläthyläther 449.
 — safranölmethyläther 448.
 — salicyllalaminodimethyl-
 uracil 495.
 — salicyllalaminomethyluracil
 495.
 — styrylbenzimidazol 345,
 346.
 — succinaminomethyluracil
 485.
 — succinaminooximinoo-
 tetrahydropyrimidin 484.
 — sulfoanilinophenylbenz-
 imidazol 338.
 — sulfonsäuren 523.
 — sulfophenylpyrazolon-
 carbonsäure 246.
 — tartrazingensäure 246.
 — tetramethylbenzimidazol
 326.
 — thiobarbitursäure 502.
 — toluidinophenazinhydr-
 oxyphenylat 392.

- Amino-toluidinophenylphen-
 aziniumhydroxyd 392.
 — trianilinophenazinhydr-
 oxyphenylat 424.
 — trianilinophenylphenazi-
 niumhydroxyd 424.
 — tribenzophenazin 384.
 — tribenzophenazinhydroxy-
 phenylat 384.
 — trimethylbenzimidazol
 324, 325.
 — trimethylphenylbenzimid-
 azoliumhydroxyd 344.
 — trimethylpyrazol 314.
 — trinitrophenylphenazi-
 niumhydroxyd 335.
 — trioxypyrimidin vgl. 449.
 — triphenylbenzochinox-
 aliniumhydroxyd 383.
 — triphenylchinoxalinium-
 hydroxyd 375.
 — uracilcarbonsäure 264.
 — uracilcarbonsäureäthyl-
 ester 265.
 — ureidohydantoinimid vgl.
 478.
 — ureidooximinimid-
 azolidin vgl. 478.
 Amyl- s. Isoamyl-.
- Anhydro-äthylphenylsulfo-
 methylpyrazoliumhydr-
 oxyd 287.
 — basen der Aminophenazine,
 Konstitution 331.
 — benzophenazinsulfonsäure-
 hydroxyphenylat 290.
 — brasilinsäurebromphenyl-
 hydrazon 102.
 — brasilinsäurephenylhydr-
 azon 102.
 — chloroxybenzophenazin-
 sulfonsäurehydroxy-
 methylat 298.
 — chlorpropylphenylsulfo-
 methylpyrazoliumhydr-
 oxyd 287.
 — dimethylsulfophenyl-
 pyrazoliumhydroxyd 288.
 — dioxydioxyphenyldihydro-
 phenaziniumhydroxyd
 92.
 — dioxyphenazincarbon-
 säurehydroxyphenylat
 199.
 — dioxyphenazinsulfonsäure-
 hydroxyphenylat 300.
 — glycy lasparagin 248.
 — glycy lasparaginsäureäthyl-
 ester 248.
 — glycy lasparaginsäureamid
 248.
 — methylnitrophenylsulfo-
 phenylpyrazoliumhydr-
 oxyd 289.
- Anhydro-methylsulfodiphe-
 nylpyrazoliumhydroxyd
 289.
 — nitrobenzozaoacetondis-
 carbonsäure 163.
 — oxybenzophenazinsulfon-
 säurehydroxyphenylat
 297, 298.
 — oxyindenchinoxalin-
 carbonsäurehydroxy-
 phenylat 195.
- Anhydrophenyl-dioxydioxy-
 dihydrophenazinium-
 hydroxyd 92.
 — glycy lasparagin 263.
 — glycy lasparaginsäureamid
 263.
 — selenodimethylpyrazolium-
 hydroxyd 307.
 — sulfodimethylpyrazolium-
 hydroxyd 287.
 — sulfotrimethylpyrazolium-
 hydroxyd 288.
 — thiosulfotrimethylpyr-
 azoliumhydroxyd vgl.
 288.
- Anhydro-pikrorocellin 80.
 — selenodimethylphenylpyr-
 azoliumhydroxyd 307.
- Anhydrosulfo-dimethylphe-
 nylpyrazoliumhydroxyd
 287, 288.
 — dimethyltolylpyrazolium-
 hydroxyd 287.
 — methyläthylphenyl-
 pyrazoliumhydroxyd 287.
 — methylchlorpropylphenyl-
 pyrazoliumhydroxyd 287.
 — methyl diphenyl-
 pyrazoliumhydroxyd 289.
 — methylphenylnitrophenyl-
 pyrazoliumhydroxyd 289.
 — trimethylphenylpyr-
 azoliumhydroxyd 288.
- Anhydro-thiosulfotrimethyl-
 phenylpyrazoliumhydr-
 oxyd vgl. 288.
 — tolylsulfodimethyl-
 pyrazoliumhydroxyd 287.
 — triacetondiguanidin 461.
 — ureidobernsteinsäure 247.
 — ureidobernsteinsäureamid
 247.
- Anilalloxan 508.
 Anilinalloxan 508.
 Anilinoacetamino-benzophen-
 azinhydroxyphenylat 405,
 410, 412, 415.
 — phenylbenzimidazol 338.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 405, 410, 412,
 415.
- Anilinoäthoxy- s. auch Äth-
 oxyanilino-.
- Anilino-äthoxypyrimidin vgl.
 428.
 — äthylidibenzophenazinium-
 hydroxyd 378.
 Anilinoamino-aminophenyl-
 benzimidazol 399, 400.
 — methylphenylbenzimid-
 azol 342.
 — nitrophenylbenzimidazol
 338.
 — phenylbenzimidazol 338.
 Anilinoanilino-anilinophen-
 azinhydroxyphenylat 393.
 — anilinophenylphen-
 aziniumhydroxyd 393.
 — phenylaposafranin 393.
 Anilino-aposafranin 391.
 — aposafranon 431, 433.
 — benzaminophenylbenz-
 imidazol 338.
 — benzophenazin 346.
 — benzophenazinhydroxy-
 methylat 349.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 350, 362, 365.
 — benzophenazinsulfonsäure-
 hydroxyphenylat 524,
 525.
 — benzylphthalazin 345.
 — cinnolin 326.
 — dibenzophenazin 378.
 — dibenzophenazinhydroxy-
 äthylat 378.
 — dibenzophenazinhydroxy-
 phenylat 378, 380.
 — dimethylbenzophen-
 aziniumhydroxyd 372.
 — dimethylisorosindulin 414.
 — dioxohexahydropyrimidin
 478.
 — dioxyphenazinhydroxy-
 phenylat 449.
 — diphenylphenosafranin 422.
 — flavindulin 380.
 — formyloxyprolin, Lactam
 65.
 — hydrouracil 478.
 — indanthren 503.
 — isorosindon 441, 442.
 — isorosindulin 407, 414.
 Anilinomethyl-benzimidazol
 vgl. 323.
 — benzophenazin 372, 373.
 — benzophenazindisulfon-
 säure 525.
 — benzophenazinhydroxy-
 methylat 372.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 370, 373.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 349.
 — diäthylpyrimidonimid 463.
 — phenylbenzimidazol 321.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 370, 373.

- Anilinomethyl-phenylpyrrol-
 carbonsäure 139.
 — phenylpyrrolcarbonsäure-
 äthylester 139.
 — rosindulin 407.
 — tolylbenzophenazinium-
 hydroxyd 370.
 Anilinsonaphthindon 445.
 Anilinooxy-aminophenyl-
 naphthoimidazolsulfon-
 säure 526, 527.
 — aposafranon 449.
 — benzophenazin 437.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 441, 442, 443.
 — dibenzophenazinhydroxy-
 phenylat 445.
 — dihydrobenzophenazin 436.
 — phenazinhydroxyphenylat
 431, 433.
 Anilino-phenazincarbonsäure-
 hydroxyphenylat 518.
 — phenazinhydroxyphenylat
 335.
 — phenosafranin 421.
 Anilinophenyl-anilinoapo-
 safranin 393.
 — aposafranin 391.
 — benzimidazolazonaphthol
 544.
 — benzimidazolazoresorcin
 544.
 — benzimidazolthion 463.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 350, 362, 365.
 — dibenzophenazinium-
 hydroxyd 378, 380.
 — hydantoin 489.
 — isorosindulin 408, 414.
 — naphthoimidazolsulfon-
 säure 291.
 — nitrophenylbenzimidazol
 338.
 — oxyphenylbenzimidazol
 434.
 — oxyphenylbenzimidazolin
 vgl. 430.
 — phenazim vgl. 470.
 — phenaziniumhydroxyd 335.
 — phenazonanil vgl. 470.
 — phenazonimid vgl. 470.
 — phenosafranin 422.
 — phthalazin 345.
 — rosindulin 405, 407.
 — tribenzophenazinium-
 hydroxyd 384.
 Anilino-safranin 449.
 — tribenzophenazinhydroxy-
 phenylat 384.
 — triphenyldihydrochin-
 oxalin 375.
 Anilopyrinpseudojod-äthylat
 310.
 — methylat 309.
 — propylat 310.
 Anisalamino-dimethylphenyl-
 pyrazolon 466.
 — isoantipyrin 466.
 — methylbromphenyl-
 pyrazolon 456.
 — methylphenylpyrazolon
 456, 466.
 — methyltolylpyrazolon 456.
 Anisidinalloxan 510.
 Anisidinaposafranin 392.
 Anisoldiazo-aminooxy-
 dihydrobornylenoimid-
 azolon 25.
 — campherylsemicarbazid
 (Pseudoform) 25.
 Antipyrin-diazodiäthylamid
 568.
 — diazodimethylamid 568.
 — diazoniumhydroxyd 565.
 — diazophenylhydroxylamid
 568.
 — rot 459.
 Antipyrin-azohydroxyanilid
 568.
 — iminobuttersäureäthyl-
 ester 457.
 — iminodiessigsäure 457.
 — iminodipropionsäure 457.
 — piperidin 455.
 Apoharmin-carbonsäure 132;
 Chlormethylat und Jod-
 methylat 133.
 — dicarbonsäure 170.
 Aposafranin 333.
 Arabinodiaminobenzoessäure
 203.
 Arabotetraoxybutyl-allyl-
 imidazolthion 98.
 — benzimidazolcarbonsäure
 203.
 — phenylimidazol 98.
 — phenylimidazolthion 99.
 Arsinsäuren 569.
 Asparagylasparaginsäure 270;
 Lactam 270.
 Azo-antipyrin 554.
 — carmin B 350.
 — carmin G 350.
 — dibenzylsulfonsäure vgl.
 293.
 — diphenylmethandicarbon-
 säurediäthylester 177.
 — stilbendisulfonsäure vgl.
 294.
 Azoverbindungen 535.
 Azoxydiphenylmethan-
 dicarbonsäure 177.
 Azoxyverbindungen 567.

B.

- Barbitursäurecarbonsäure-
 amid 265.
 Barbiturylbenzoylessigsäure-
 äthylester 272.

- Barbituryl-benzoylessigsäure-
 methylester 272.
 — iminobarbitursäure 499.
 Benz- s. auch Benzo-.
 Benzalamino-äthylmercapto-
 pyrimidon 505.
 — antipyrin 455.
 — barbitursäurediimid 495.
 — dianilinophenazinhydroxy-
 phenylat 423.
 — dianilinophenylphenazi-
 niumhydroxyd 423.
 — dimethylbarbitursäure-
 imid 495.
 — dimethylindazol 324.
 — dimethylphenylpyrazolon
 455, 465.
 — isoantipyrin 465.
 — isorosindon 442.
 — methylbarbitursäureimid
 495.
 — methylbromphenylpyrazo-
 lon 455.
 — methylphenylpyrazolon
 455, 465.
 — methyltolylpyrazolon 456.
 — oxyäthylmercaptopyrimi-
 din 505.
 — oxybenzophenazinhydr-
 oxyphenylat 442.
 — oxychindolin 436.
 — oxypyrimidin 462.
 — phenylpyrazol 327.
 — phenylpyrazolon 465.
 — pyrimidon 462.
 Benzal-benzoketopentamethy-
 lenazincarbonsäure 244.
 — bisdimethylphenylpyrrol-
 carbonsäureäthylester
 178.
 — bisdimethylpyrrolcarbon-
 säurediäthylester 178.
 — bisphenyldimethylpyrrol-
 carbonsäureäthylester
 178.
 — carboxyacetonlenchin-
 oxalin 244.
 — hydrazonopyrazoloncar-
 bonsäurebenzalhydrazid
 250.
 — pyrazoloncarbonsäure 237.
 — toluketopentamethylen-
 azincarbonsäure 245.
 Benzaminoäthoxy- s. Äthoxy-
 benzamino-.
 Benzaminoanilinophenylbenz-
 imidazol 338.
 Benzaminobenzoyloxy- s.
 Benzoyloxybenzamino-.
 Benzamino-benzoylpyrazol
 308.
 — butylphenylhydantoin 479.
 — chinazolon 464.
 — methylbenzoylindazol 320.

- Benzamino-methylnaphtho-
 imidazol 330.
 — methylnaphthoimidazol-
 oxyd 331.
 — methylphenylbenzimidazol
 342, 343.
 — methylphenylpyridazin
 328.
 — phenazinhydroxyphenylat
 336.
 Benzaminophenyl-benzimid-
 azol 338, 339, 340, 341.
 — phenaziniumhydroxyd
 336.
 — pyrazol 327.
 — pyrazolencarbonsäure 246.
 Benzaminopiperidinomethyl-
 phenylpyrazol 386.
 Benzenylnaphthylendiamin-
 disulfonsäure 294.
 Benzimidazol-carbonsäure
 130.
 — dicarbonsäure 170.
 Benzimidazolencarbonsäure
 225.
 Benzimidazylbenzoesäure
 144, 146.
 Benzimidazylbenzoesäure-
 äthylesterhydroxy-
 methylat 146.
 — hydroxymethylat 145;
 Anhydrid 145.
 — methylbetain 145.
 — methylesterhydroxy-
 methylat 145.
 Benzimidazyl-benzolazonaph-
 thol 544, 545.
 — benzolazophenylendiamin
 545.
 — propionsäure 133.
 Benzochinon- s. Chinon-
 Benzochinoxalin-dicarbon-
 säure 177.
 — diessigsäure 178.
 Benzochinoxalindiessigsäure-
 diäthylester 178.
 — sulfonsäure 306.
 Benzo-chinoxalencarbonsäure
 241.
 — chinoxalylbenzoesäure 153.
 Benzoesäure-azooxypyrazol-
 carbonsäure 249.
 — azooxypyrazolcarbon-
 säureäthylester 249.
 — azopyrazolencarbonsäure
 249.
 — azopyrazolencarbonsäure-
 äthylester 249.
 — benzoylbenzoyloxypr-
 azolcarbonsäureanhydrid
 186.
 — benzoyloxybenzoylpr-
 azolcarbonsäureanhydrid
 186.
 Benzo-indoxylsäure, cycli-
 sches Dilactam 97.
 — ketopentamethylenazin-
 carbonsäure 240.
 Benzolazoacetaminomethyl-
 naphtho-imidazol 561.
 — imidazoloxyd 561.
 Benzolazoaminomethylnaph-
 tho-imidazol 561.
 — imidazoloxyd 561.
 Benzolazo-antipyrin 552.
 — benzalphenylpyrazolon
 555.
 — bromphenylmethylpr-
 azolon 552.
 — bromphenyloxyethyl-
 pyrazol 552.
 — carboxyphenylchlor-
 methylpyrazol 538.
 — chlorphenylpyrazol 536.
 — dibenzophenazin 546.
 Benzolazodimethylphenyl-
 pyrazol 540.
 — pyrazoliumhydroxyd 540.
 — pyrazolon- 552.
 — pyrazolonäthylimid 553.
 — pyrazolonimid 552.
 — pyrazolthion 554.
 Benzolazodiphenyl-benz-
 hydrylbarbitursäure 557.
 — benzylbarbitursäure 557.
 — benzylpyrazol 546.
 — benzylthiobarbitursäure
 557.
 — chlorpyrazol 542.
 — pyrazol 542.
 — pyrazolcarbonsäureäthyl-
 ester 558.
 Benzolazoiminopyrin 552.
 Benzolazomethyl-brom-
 phenylpyrazolon 552.
 — chlorphenylpyrazol 542.
 — diphenylpyrazol 543.
 — phenylpyrazol 537, 539.
 — phenylpyrazolcarbonsäure
 558.
 — phenylpyrazolon 552.
 — tolylpyrazol 537.
 — tolylpyrazolon 553.
 Benzolazo-nitrophenylchlor-
 phenylpyrazol 542.
 — oxyacetaminomethyl-
 naphthoimidazol 561.
 — oxyaminomethylnaphtho-
 imidazol 561.
 Benzolazooxypyrazol-
 carbonsäure 248.
 — carbonsäureäthylester 249.
 — carbonsäuremethylester
 249.
 Benzolazophenyl-äthylamino-
 dimethylpyrazoliumsälze
 553.
 — äthylmercaptomethyl-
 pyrazol 549.
 Benzolazophenyl-aminodi-
 methylpyrazoliumsälze
 553.
 — benzalpyrazolon 555.
 — benzolsulfonyloxymethyl-
 pyrazol 548.
 — benzoylmercaptomethyl-
 pyrazol 549.
 — carboxymethylmercapto-
 methylpyrazol 549.
 — chlordinmethylpr-
 azoliumhydroxyd 538.
 — chlormethylpyrazol 538.
 — chlorpyrazol 536.
 — diäthylaminoäthoxy-
 methylpyrazolin 562.
 — diäthylaminomethyl-
 pyrazol 560.
 — dichlorpyrazol 536.
 Benzolazophenyldimethyl-
 pyrazol 540.
 — pyrazoliumhydroxyd 540.
 — pyrazolon 552.
 — pyrazolonäthylimid 553.
 — pyrazolonimid 552.
 — pyrazolthion 554.
 Benzolazophenyl-dioxoäthyl-
 pyrazolidin 556.
 — jodmethylpyrazol 539.
 — mercaptomethylpyrazol-
 essigsäure 549.
 — methylmercaptomethyl-
 pyrazol 549.
 — methylpyrazol 537, 539.
 — methylpyrazolcarbon-
 säure 558.
 — methylpyrazolon 552.
 — methylsulfonmethyl-
 pyrazol 549.
 — oxophenylhydrazono-
 pyrazolin 556.
 — oxymethylpyrazol 552.
 — oxypyrazol 548.
 — oxypyrazolcarbonsäure
 250, 559.
 — oxypyrazolcarbonsäure-
 äthylester 251.
 — phenylmercaptomethyl-
 pyrazol 549.
 — phenylsulfonmethyl-
 pyrazol 549.
 — piperidinodimethylpr-
 azoliumhydroxyd 560.
 — piperidinomethylpyrazol
 560.
 — pyrazol 535.
 — pyrazolcarbonsäure 235.
 — pyrazolencarbonsäure 250.
 — pyrazolencarbonsäure-
 äthylester 251.
 — pyridazencarbonsäure-
 äthylester 560.
 Benzolazopyrazolon-carbon-
 säure 248.
 — carbonsäureäthylester 249.

- Benzolazo-pyrazolioncarbon-**
 säuremethylester 249.
 — thiopyrin 554.
Benzolazotolyl-äthylmer-
 captomethylpyrazol 550.
 — benzolsulfonyloxymethyl-
 pyrazol 548.
 — benzoylmercaptomethyl-
 pyrazol 550.
 — carboxymethylmercapto-
 methylpyrazol 550.
 — chlormethylpyrazol 538.
 — mercaptomethylpyrazol-
 essigsäure 550.
 — methylmercaptomethyl-
 pyrazol 550.
 — methylpyrazol 537.
 — methylpyrazolon 553.
 — nitromethylpyrazol 539.
 — oxymethylpyrazol 553.
 — phenylmercaptomethyl-
 pyrazol 550.
 — phenylsulfonmethyl-
 pyrazol 550.
Benzolazo-trioxypyrimidin
 vgl. 551.
 — triphenylpyrazol 546.
Benzoldiazo-aminodioxotetra-
 hydrophthalazin 568.
 — aminomethylphenylbenz-
 imidazol 567.
 — aminooxydihydroborny-
 lenoimidazol 24.
 — campherylsenicarbazid
 (Pseudoform) 24.
Benzolsulfonsäureazo-methyl-
 imidazolcarbonsäure 219.
 — oxysulfophenylpyrazol-
 carbonsäure 252.
 — phenylimidazolcarbon-
 säure 235.
 — sulfophenylloxypyrazol-
 carbonsäure 252.
 — sulfophenylpyrazolon-
 carbonsäure 252.
Benzolsulfonyl- s. auch Phe-
 nylsulfon-.
Benzolsulfonyläthoxyoxo-
 tetrahydropyrazin 2.
Benzolsulfonyloxypyrazol-
 methyl-phenylpyrazol
 548.
 — tolylpyrazol 548.
Benzolsulfonyloxypyrazol-
 aminomethyl-phenyl-
 pyrazol 427.
 — tolylpyrazol 427.
Benzolsulfonyloxymethyl-
 phenylpyrazolon 5.
Benzophenazin-carbonsäure
 151.
 — carbonsäurenitril 152.
 — diaufonsäurehydroxy-
 phenylat 294.
 — sulfonsäure 291.
- Benzophenazinsulfonsäure-**
 hydroxyphenylat 291.
Benzoyl-äthoxyphenacyl-
 dialursäure 104.
 — anilino benzoylbenzimid-
 azol vgl. 319.
Benzoylanilinodimethyl-naph-
 thylpyrazoliumhydroxyd
 313.
 — phenylpyrazoliumhydr-
 oxyd 312.
Benzoylanilinomethyl-äthyl-
 phenylpyrazoliumhydr-
 oxyd 313.
 — benzoylbenzimidazol vgl.
 323.
 — naphthylpyrazol 313.
 — phenylpyrazol 312.
Benzoylposafrafrin 336.
Benzoylbarbiturylessigsäure-
 äthylester 272.
 — methylester 272.
Benzoylbenzaminomethyl-
 indazol 320.
 — pyrazol 308.
Benzoylbenzoylanilino-benz-
 imidazol vgl. 319.
 — methylbenzimidazol vgl.
 323.
Benzoyl-benzoyloxydiphenyl-
 pyrazolon 29.
 — chiteninanhydrid 199.
 — cinchotenin 194.
 — cinchoteninäthylester 194.
 — cinchoteninanhydrid 194.
 — dialursäure 86.
 — diazoessigsäureäthylester
 vgl. 226.
 — diazomethancarbonsäure-
 äthylester vgl. 226.
 — dihydroflavanthren 49.
 — essigsäurephenylhydrazid,
 Phenylhydrazon 272.
 — histidin 516.
Benzoylmercapto-amino-
 methylpyrimidin 14.
 — benzolazomethylphenyl-
 pyrazol 549.
 — benzolazomethyltolylpyr-
 azol 550.
 — iminomethylidihydro-
 pyrimidin 14.
 — methylphenylbenzoylpyr-
 azol 34.
Benzoyl-methoxyphenacyl-
 dialursäure 104.
 — morphothebainchinon,
 Azin 450.
Benzoyloxy-äthoxyphenacyl-
 barbitursäure 104.
 — antipyrin 3.
 — benzaminomethylbrom-
 phenylpyrazol 426.
 — benzaminomethylphenyl-
 pyrazol 426.
- Benzoyloxy-benzamino-**
 methyltolylpyrazol 426.
 — diäthylphenylpyrazolon 6.
 — dimethylphenylpyrazolon
 3, 4.
 — diphenylbenzoylpyrazolon
 29.
 — methoxyphenacylbarbitur-
 säure 104.
 — methylphenylpyrazolon
 29.
 — methylphenylbenzoylpyr-
 azol 33.
 — phenacylbarbitursäure 100.
 — phenylpyridazon 31.
 — pyrazolcarbonsäure 186.
 — tolacylbarbitursäure 101.
Benzoyl-phenacyldialursäure
 100.
 — phenylpyrazolidindi-
 carbonsäurediäthylester
 170.
 — pseudothiopyrin 33.
 — pseudothiopyrinjod-
 methylat 34.
 — pseudothiopyrinsulfon 33.
 — pyrazoldicarbonsäure 270.
 — thiopyrinpseudojod-
 methylat 34.
 — tolacyldialursäure 101.
Benzylacetaminophenylbenz-
 imidazol 337.
Benzylacetylaminodimethyl-
 phenylpyrazoliumhydr-
 oxyd 312.
 — methylphenylpyrazol 312.
Benzyläthoxy-äthylmercapto-
 pyrimidon 58.
 — dioxotetrahydropyrimidin
 60, 61.
 — uracil 60, 61.
Benzyläthylmercapto-methyl-
 pyrimidon 17.
 — pyrimidon 10.
Benzylamino-barbitursäure
 495.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 352.
 — methylbenzophenazin 372.
 — oxymethylphenazinium-
 hydroxyd 435.
 — phenylbenzimidazol 337.
Benzyl-anilalloxan 509.
 — anilinalloxan 509.
Benzylanilinomethylphenyl-
 benzylpyrazoliumhydr-
 oxyd 311.
 — pyrazol 311.
Benzylbenzoylamino-di-
 methylphenylpyrazolium-
 hydroxyd 313.
 — methylphenylpyrazol 313.
Benzylbromäthylmercapto-
 pyrimidon 12.

- Benzylecyanmalonsäure-bis-
 bromanilid 211.
 — bischloranilid 211.
 — dianilid 211.
 Benzyl diazomethancarbon-
 säure-äthylester 131.
 — methylester 131.
 Benzyl dibromoxy-dioxo-
 methylhexahydropyr-
 imidin 53.
 — methylhydrouracil 53.
 Benzyliden- s. Benzal-.
 Benzylisodialursäure 84.
 Benzylmercapto-aminopyr-
 imidon 61.
 — cytosin 61.
 — dioxotetrahydropyrimidin
 61.
 — methylbenzylpyrimidon
 36.
 — methylphenylbenzoyl-
 pyrazol 34.
 — oxoiminotetrahydropyr-
 imidin 61.
 — oxothiontetrahydropyr-
 imidin 61.
 — pyrimidon 9.
 — uracil 61.
 Benzyl-methylmercaptopyr-
 imidon 7.
 — noropiazonmethyläther 67.
 — oxymethoxyphthalazon 67.
 — oxyphenyl-naphthoimid-
 azolsulfonsäure 298.
 — oxytrioxohexahydropyr-
 imidin 84.
 — phenylbenzimidazolazo-
 phenol 544.
 — phenylbenzimidazolcar-
 bonsäure 147.
 — pyrimidoncarbonsäure 237.
 — uramil 495.
 Bi- s. Bis- und Di-.
 Bis- s. auch Di-.
 Bisacetamino-benzophenazin
 412.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 411.
 — dioxotetrahydropyrimidin
 484.
 — dioxypyrimidin 484.
 — indigo 491.
 — methylacetylbenzimidazol
 386.
 — methylbenzimidazol 386.
 — methylbenzimidazylbenzol
 322.
 — methylphenylpyrazol 386.
 — phenazin 393, 398.
 — phenazinhydroxyphenylat
 389, 398.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 411.
 Bisacetamino-phenylphenazi-
 niumhydroxyd 389, 398.
 — uracil 484.
 Bisaminophenyläpfelsäure,
 Dilactam 78.
 Bisanhydronitroessigsäure 160.
 Bisazoderivate der Stamm-
 kerne 546.
 Bisbenzalamino-dimethyl-
 phenazon 403.
 — phenazon 389.
 — pyrazol 385.
 Bisbenzolazomethylphenyl-
 pyrazolyl-disulfid 550.
 — sulfid 549.
 Bisbenzolazo-methyltolyl-
 pyrazolylsulfid 550.
 — phenylmethylpyrazolyl-di-
 sulfid 550.
 — phenylmethylpyrazolyl-
 sulfid 549.
 — phenyloxy-pyrazol 556.
 — tolylmethylpyrazolylsulfid
 550.
 Bisbenzylamino-phenazin 398.
 — phenazinbishydroxyben-
 zylat 392.
 Bisbromopindolon 106.
 Bisbromphenyl-dichlordime-
 thylazopyrazol 539.
 — dimethylazopyrazolon 554.
 Bischlortoluolazophenylpyr-
 azolylsulfid 547.
 Bisdiäthylamino-phenazin-
 hydroxyphenylat 397.
 — phenazon 389.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 397.
 Bisdichlorindolindigo 79.
 Bisdimethoxy-indolindigo 105.
 — indolon 105.
 Bisdimethylaminoazodiphe-
 nylmethan 400.
 Bisdimethylaminobenzhydryl-
 aminobenzophenazin-
 hydroxyphenylat 364.
 — aminophenylbenzophen-
 aziniumhydroxyd 364.
 — isorosindulin 364.
 — tribenzophenazin 421.
 Bisdimethylamino-indigo 491.
 — phenazinhydroxyphenylat
 396.
 — phenazon 388.
 — phenazonoxyd 388.
 — phenylmethylenamino-
 methylbromphenylpyr-
 azolon 458.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 396.
 — phenylphthalazin 416.
 Bisdimethylphenyldioxytri-
 oxodipyrrolidyl 99.
 Bisdioxo-imidazolidylmethyl-
 disulfid 52.
 — methylimidazolidylharn-
 stoff 479.
 — phenylimidazolidylmethyl-
 disulfid 52.
 Bis-dioxyisocholinindigo
 106.
 — formaminophenazin 392.
 — furfurylidenaminophen-
 azon 389.
 — methoxyindolindigo 96.
 Bismethoxyphenyl-hydantoin
 92.
 — imidazon 76.
 — imidazolthion 76.
 — pyrazincarbonsäure 200.
 — thiohydantoin 92.
 Bismethyl-aminophenazinbis-
 hydroxymethylat 390.
 — indolylbuttersäureäthyl-
 ester 151.
 — phenylbenzimidazylthio-
 harnstoff 322.
 — phenylbenzoylpyrazolyl-
 disulfid 34.
 Bis-naphthylaminomethyl-
 naphthylphenazinium-
 hydroxyd 402.
 — naphthoimidazylbenzyl-
 naphthylendiamin 374.
 — nitroopindolon 106.
 Bisoxomethylphenylpyrazo-
 lyl-disulfid 3.
 — sulfid 3.
 Bisoxotrimethyltetrahydro-
 pyrimidylharnstoff 461.
 Bisoxybarbituryl-diphenyl-
 amin 509.
 — phenyläthylendiamin 509.
 Bisoxo-benzophenazinylamin
 437.
 — isocarbostyrylindigo 106.
 Bisphenyl-dioximidazolidyl-
 methyl-disulfid 52.
 — methylbenzimidazylthio-
 harnstoff 322.
 — methylbenzoylpyrazolyl-
 disulfid 34.
 — naphthoimidazyläthyl-
 naphthylendiamin 374.
 Bisphenyloxomethylpyrazo-
 lyl-disulfid 3.
 — sulfid 3.
 Bistoluolazophenylchlor-
 pyrazolylsulfid 547.
 Bornylenopyrazolcarbonsäure
 128.
 Brenzcatechinalloxan 103.
 Brenztraubensäure-äthylester
 hydrazon 109.
 — hydrazidhydrazon 109.
 — hydrazon 108.

- Brenztraubensäuremethyl-
 esterhydrazon 108.
 Bromacetylpiazon 67.
 Bromäthoxy-äthylmercapto-
 methylenaminoäthyl-
 mercaptopyrimidin 427.
 — phenacylacetyldialursäure
 104.
 — phenacyldialursäure 104.
 — phenylpyridazon 31.
 Bromäthyl-bromindazylessig-
 säure 132.
 — indazolcarbonsäure 130.
 — indazylessigsäure 132.
 Bromäthylmercapto-äthoxy-
 äthylmercaptomethylen-
 aminopyrimidin 427.
 — äthylpyrimidon 18.
 — aminopyrimidin 11.
 — benzylpyrimidon 12.
 Bromäthylmercaptodihydro-
 pyrimidyliden-harnstoff
 11.
 — thiocarbamidsäureäthyl-
 ester 12.
 — thioharnstoff 12.
 Bromäthylmercapto-imino-
 dihydroypyrimidin 11.
 — phenylthioureidopyrimidin
 12.
 — pyrimidon 11.
 — pyrimidylsenfö 427.
 — pyrimidylthiocarbamid-
 säureäthylester 12.
 — thiocarbonylamino-
 pyrimidin 427.
 — thiopyrimidon 13.
 — thioureidopyrimidin 12.
 — ureidopyrimidin 11.
 Bromamino-barbitursäure
 501.
 — oxyphenazin 432.
 — phenylchinoxalon 472.
 Brombenzol-azooxyphenyl-
 pyrazolcarbonsäure 250.
 — azophenylxopyrazol-
 carbonsäure 250.
 — azophenylpyrazolon-
 carbonsäure 250.
 — diazoaminooxydihydro-
 bornylenoimidazon 24.
 — diazocampherylsenicarb-
 azid (Pseudoform) 24.
 Brom-bromäthylindazylessig-
 säure 132.
 — bromphenylpyrazol-
 dicarbonsäure 162.
 — bromphenylpyrimidin-
 carbonsäure 141.
 — diaminophenazin 394.
 Bromdimethoxy-acetylphthal-
 azon 67.
 — carboxybenzylmethyl-
 bromdimethoxycarboxy-
 phenylbenzimidazol 200.
 Bromdimethoxy-phenyl-
 phthalazon 67.
 — phthalazon 67.
 Brom-dioxotetrahydropyr-
 imidincarbonsäure 255.
 — indazolcarbonsäure 129.
 — indazylessigsäure 131.
 — isocapronylhistidin 516.
 — mercaptoäthylmercapto-
 pyrimidin 13.
 — methoxyphenylpyridazon
 31.
 — methylbenzimidazyl-
 benzoessäure 148.
 — methylcampherylharn-
 stoff (Pseudoform) 21.
 Brommethylmercapto-amino-
 bromanilinopyrimidin 64.
 — aminopyrimidon 64.
 — diaminopyrimidin 64.
 — diiminotetrahydropyr-
 imidin 64.
 — iminobromphenylimino-
 tetrahydroypyrimidin 64.
 — oxoiminotetrahydropyr-
 imidin 64.
 Brom-methyloxydihydro-
 bornylenoimidazon 21.
 — methylphenylpyrazolsulfon-
 säure 288.
 — nitrooxydioxohexahydro-
 pyrimidin 51.
 — nitroxyhydrouracil 51.
 — opiazon 67.
 Bromoxomethyl-pyrazoliny-
 crotonsäure 223.
 — pyrazolinyldenbuttersäure
 223.
 Bromoxy-äthylmercaptoäthyl-
 pyrimidin 18.
 — äthylmercaptopyrimidin
 11.
 — aminophenazin 432.
 — dimethylhydrothymin 53.
 — dioxodimethylhexahydro-
 pyrimidin 53.
 — dioxomethylhexahydro-
 pyrimidincarbonsäure
 282.
 — dioxotrimethylhexahydro-
 pyrimidin 53.
 — hydrothymin 53.
 — hydrothymincarbonsäure
 282.
 Bromoxymethyl-dihydro-
 bornylenoimidazon 21.
 — hydrothymin 53.
 — hydrouracilcarbonsäure
 282.
 — mercaptoaminopyrimidin
 64.
 Bromoxyphenyläthyl-
 hydantoin 70.
 Brom-phenacylacetyldialur-
 säure 101.
 — phenacyldialursäure 100.
 — phenoxyphenylpyridazon
 6.
 Bromphenyl-äthoxybenzimid-
 azolthion 26.
 — äthoxymercaptobenz-
 imidazol 26.
 — anisalaminomethylpyr-
 azolon 456.
 — benzalaminomethylpyr-
 azolon 455.
 — benzaminobenzoyloxy-
 methylpyrazol 426.
 — bisdimethylaminophenyl-
 methylenaminomethyl-
 pyrazolon 458.
 — bornylenopyrazolcarbon-
 säure 128.
 — bornylenopyrazolcarbon-
 säureäthylester 129.
 — bromphenyloxomethyl-
 pyrazolinyldenamino-
 methylpyrazolon 459.
 — brompyrazoldicarbonsäure
 162.
 — dimethoxymethoxycarb-
 oxymethoxyphenyl-
 phthalazon 102.
 — dimethylaminomethyl-
 pyrazolon 451.
 — methylpyrazolonazobrom-
 phenylmethylpyrazolon
 554.
 — nitrobenzalaminomethyl-
 pyrazolon 455.
 Bromphenylnitrocyanbenzal-
 amino-dimethylpyrazol
 315.
 — methylphenylpyrazol 327.
 Bromphenylopiazon 67.
 Bromphenyloxomethylpyr-
 azoliny-auramin 458.
 — iminobuttersäureäthylester
 457.
 Bromphenyl-oxybornyleno-
 pyrazolincarbonsäure 190.
 — phenanthrolincarbonsäure
 154.
 Bromphenylpyrazol-carbon-
 säure 136.
 — carbonsäureäthylester 117.
 — carbonsäureessigsäure 164.
 — carbonsäureessigsäure-
 diäthylester 164.
 — dicarbonsäure 163.
 Brom-phenylpyrimidincarbon-
 säure 141.
 — phenylthionylamino-
 methylpyrazolon 460.
 — rhodandioxohexahydro-
 pyrimidin 50.
 — rhodanhydrouracil 50.

Brom-thiocarbonylamino-
äthylmercaptopyrimidin
427.
— uracilcarbonsäure 255.
— uramil 501.

C.

Campheryl-harnstoff (Pseudo-
form) 20.
— semicarbazid (Pseudo-
form) 22.
Carbäthoxy-acetonylenben-
zochinoxalin s. Carboxy-
acetonylenbenzochinox-
alin, Äthylester (244).
— äthenylharnstoff s. Carb-
oxyäthenylharnstoff,
Äthylester (210.)
— antipyrilglycinamid 457.
— carbäthoxyaminodioxo-
tetrahydrophthalazin 488.
— cyanmethylbenzophenazin
180.
— cyanmethyldihydro-
benzophenazin 180.
— phenacylacetyldialursäure
285.
— phenacylbarbitursäure 272.
— phenacyldialursäure 285.
Carbaminyll- s. Aminoformyl-.
Carbomethoxy-äthenylharn-
stoff s. Carboxyäthenyl-
harnstoff, Methylester
(209).
— cyanmethylbenzophenazin
180.
— cyanmethyldihydro-
benzophenazin 180.
— oxomethylphenylpyrazoli-
nyllycinnmethylester 457.
— oxycarbomethoxyamino-
methylphenylpyrazol 426.
— phenacylacetyldialursäure
285.
— phenacylbarbitursäure 272.
— phenacyldialursäure 285.
— phenyloxomethylpyrazoli-
nyllycinnmethylester 457.
Carbonsäuren 108; s. auch
Monocarbonsäuren, Di-
carbonäuren usw.
Carbonsäuresulfonsäuren 306.
Carbonyldianisidin vgl. 72.
Carboxyacetonylen-benzo-
chinoxalin 244; Äthyl-
ester 244.
— chinoxalin 240.
— dihydropyrazin 224.
Carboxy-äthenylharnstoff,
Äthylester 210; Benzyl-
ester 212; Methylester
209.
— aminohydantoin 474.

Carboxychinuclidyl-chinoly-
carbinol 193, 194.
— methoxychinolylcarbinol
198.
— oxychinolylcarbinol 198.
Carboxy-methoxyphenyloxo-
carboxymethoxyphenyl-
hydrazonopyrazolincar-
bonsäure 251.
— methyldioxoxybenzyl-
imidazolidin 70.
— methylenhydantoin 260.
Carboxymethylmercapto-
benzolazomethylphenyl-
pyrazol 549.
— benzolazomethyltolyl-
pyrazol 550.
— dioxomethyltetrahydro-
pyrimidin 62.
— methylphenylbenzoylpyr-
azol 34.
— methylpyrimidon 15.
— pyrimidon 9.
Carboxy-phenacylbarbitur-
säure, Äthylester und Me-
thylester 272.
— phenacyldialursäure, Deri-
vate 285.
— phenylchinazolonesig-
säure 230.
— phenylchinoxalon 243.
— phenylnapthhochinoxalin
153.
— piperidyläthylchinolyl-
keton 241.
Carnosin 516.
Ch (Präfix) 193 Anm.
Chinazolncarbonsäure 227,
228.
Chinicin 39.
Chinindolcarbonäure 143.
Chininon 44.
Chininon-hydroxymethylat 45.
— oxim 45.
Chinochinolncarbonsäure
242.
Chinolncarboyläthylpipe-
ridincarbonäure 241.
Chinolylpyridincarbonäure
149.
Chinondiazidsulfonsäure vgl.
301.
Chinotoxin 39.
Chinotoxinbromphenylhydr-
azon 40.
Chinoxalin-dicarbonäure 172.
— diessigsäureäthylester 174.
— diessigsäurediäthylester
174.
Chinoxalon-carbonäure 228.
— carbonäureureid 228.
— essigsäureäthylester 231.
Chinoxalylbenzoessäure 148.
Chitenidin 198.
Chitenidinäthylbetain 198.

Chitenidinhydroxyäthylat
198; Anhydrid 198.
Chitenin 198.
Chitenin-äthylester 199.
— äthylesterhydroxyäthylat
199.
Chitenol 198.
Chld (Präfix) 193 Anm.
Chloracetamino-anilinobenzo-
phenazinsulfonsäurehydr-
oxymethylat 524.
— benzophenazin 360.
— benzophenazinhydroxy-
phenylat 360.
— dimethylphenylpyrazolon
461.
— phenylbenzophenazinium-
hydroxyd 360.
— rosindulin 357.
Chloräthoxy-anilinopyrimidin
8.
— phenyliminodihydropyr-
imidin 8.
Chloräthylmercapto-methyl-
pyrimidylessigsäure 190.
— pyrimidincarbonäure-
äthylester 189.
— pyrimidincarbonäureamid
189.
— pyrimidincarbonäurechlo-
rid 189.
— pyrimidylessigsäure 189.
— toluolazophenylpyrazol
547.
Chloramino-acetaminophenyl-
benzophenaziniumhydr-
oxyd 357.
— aminophenylbenzophen-
aziniumhydroxyd 357.
— anilinophenazinhydroxy-
phenylat 393.
— anilinophenylphenazi-
niumhydroxyd 393.
— benzophenazinhydroxy-
methylat 355.
— benzophenazinhydroxy-
phenylat 355.
— dimethylaminophenazin
399.
— indazol 317.
Chloraminomethyl-anilino-
benzophenazinhydroxy-
phenylat 357.
— anilinophenylbenzophen-
aziniumhydroxyd 357.
— benzophenaziniumhydr-
oxyd 355.
— indazol 320.
— phenylpyrazol 309.
— phenylrosindulin 357.
— pyrimidin 316.
Chloraminooxydimethyl-
phenazinhydroxyäthylat
435.

- Chloramino-oxymethylphen-
 azinhydroxyäthylat 435.
 — oxyphenazin 432.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 355.
 — phenylchinoxalon 472.
 — rosindulin 357.
 Chlor-anilalloxan 509.
 — anilinalloxan 509.
 Chloranilino-aposafrafin 393.
 — benzophenazinhydroxy-
 methylat 356.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 356.
 — methylbenzophenazinium-
 hydroxyd 356.
 — phenazinhydroxyphenylat
 336.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 356.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 336.
 Chlorazodiphenylmethan-
 dicarbonsäurediäthylester
 177.
 Chlorbenzolazo-dimethyl-
 phenylpyrazoliumhydr-
 oxyd 538.
 — diphenylpyrazol 542.
 — methylcarboxyphenyl-
 pyrazol 538.
 — methylphenylpyrazol 538,
 542.
 — methyltolylpyrazol 538.
 — phenylnitrophenylpyrazol
 542.
 — phenylpyrazol 536.
 Chlorbenzoldiazo-aminooxy-
 dihydrobornylenoimid-
 azolon 24.
 — campherylsemicarbazid
 (Pseudoform) 24.
 Chlor-benzoylmercaptotoluol-
 azophenylpyrazol 547.
 — bismethylaminophenazin-
 bishydroxymethylat 393.
 — brommethylmercapto-
 aminopyrimidin 12.
 — brommethylmercapto-
 iminodihydropyrimidin
 12.
 — bromoxydioxohexahydro-
 pyrimidin 51.
 — bromoxyhydrouracil 51.
 — carbäthoxyphenylindi-
 azencarbonsäureäthyl-
 ester 177.
 — diäthylanilalloxan 509.
 — diäthylanilinalloxan 509.
 — diaminophenazin 393.
 — dichloraminomethyl-
 phenylpyrazol 313.
 — dimethylaminobenzal-
 bisäthylmethylindol 383.
 Chlordimethylaminobenzal-
 bis-methyläthylindol 383.
 — methylindol 383.
 Chlordimethylaminophenyl-
 bis-äthylmethylindolyl-
 methan 383.
 — methyläthylindolylmethan
 383.
 — methylindolylmethan 383.
 Chlordimethyl-anilalloxan
 509.
 — anilinalloxan 509.
 Chlor-dioxindol 79.
 — imidazylpropionsäure 123.
 — jodtoluolazophenylpyrazol
 536.
 — methoxyaminopyrimidin 7.
 — methoxyiminodihydro-
 pyrimidin 7.
 — methylcampherylharnstoff
 (Pseudoform) 21.
 — methylchinoxalindicarbon-
 säure 174.
 Chlormethylmercapto-amino-
 pyrimidin 11.
 — iminodihydropyrimidin 11.
 — methylaminomethyl-
 pyrimidin 18.
 — methyliminomethyl-
 dihydropyrimidin 18.
 — toluolazophenylpyrazol
 547.
 Chlormethyloxydihydro-
 bornylenoimidazolon 21.
 Chlormethylphenylpyrazol-
 carbonsäure 119.
 — carbonsäureamid 119.
 — carbonsäurechlorid 119.
 — phosphinsäure 569.
 Chlormethyl-sulfontoluolazo-
 phenylpyrazol 547.
 — tolylrosindulin 356.
 Chlornaphthylamino-benzo-
 phenazinhydroxy-
 phenylat 356.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 356.
 Chlor-naphthylrosindulin 356.
 — nitrooxydioxohexahydro-
 pyrimidin 51.
 — nitrooxyhydrouracil 51.
 — oxomethylidichlormethyl-
 chinoxalylpropionsäure
 239.
 Chloroxyamino-dimethyl-
 äthylphenaziniumhydr-
 oxyd 435.
 — dimethylphenazinhydr-
 oxyäthylat 435.
 — methyläthylphenazinium-
 hydroxyd 435.
 — methylphenazinhydroxy-
 äthylat 435.
 — phenazin 432.
 — phenylchinoxalin 472.
 Chlor-oxymethyldihydrobor-
 nylenoimidazolon 21.
 — oxyoxyphenylchinoxalin
 41.
 — oxyphenylchinoxalon 41.
 — oxyulfophenylchinoxalon
 306.
 — phenylaposafratin 336.
 — phenylphenanthrolincar-
 bonsäure 154.
 — phenylpyrimidincarbon-
 säure 141.
 — phenylrosindulin 356.
 — rosindulin 355.
 Chlorsulfoanilino-benzophen-
 azinhydroxymethylat
 357.
 — benzophenazinsulfonsäure-
 hydroxymethylat 524.
 — methylbenzophenazinium-
 hydroxyd 357.
 Chlortoluidino-benzophen-
 azinhydroxyphenylat 356.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 356.
 — tolylbenzophenazinium-
 hydroxyd 356.
 Chlortoluolazo-methylphenyl-
 pyrazol 539.
 — methyltolylpyrazol 539.
 — phenylpyrazol 536.
 Chlortolylrosindulin 356.
 Cinchonidin-dibromidsulfon-
 säure vgl. 297.
 — sulfonsäure vgl. 297.
 Cinchotenin 241.
 Cinchoteninphenylhydrazon
 241.
 Cinchotenidin 194.
 Cinchotenin 193.
 Cinchotenin-äthylester 194.
 — äthylesterbishydroxyäthyl-
 lat 194.
 — äthylesterhydroxyäthylat
 194.
 Cinnamalamino-antipyrin 456.
 — dimethylphenylpyrazolon
 456, 466.
 — isoantipyrin 466.
 — methylphenylpyrazolon
 456, 466.
 — methyltolylpyrazolon 456.
 Cinnamalbisdimethylpyrrol-
 carbonsäurediäthylester
 179.
 Cinnamenyl- s. Styryl-.
 Citrotoluylendiamin 91.
 Cörolinschwefelsäure 304.
 Coff- s. Kaff-.
 Cumyl- s. Isopropylphenyl-.
 Cyan-aminobarbitursäure 496.
 — benzophenazin 152.
 — chinazonen 228.
 — dihydroharmalin 192.
 — indazol 129.

Cyanmalonsäure-äthylester-
amid 210.
— benzylesteramid 212.
— bischloranilid 211.
— bismethylanilid 211.
— dianilid 210.
— dibenzylester 210.
— ditoluidid 212.
— methylesteramid 209.
Cyanuracil 258.
Cyclopentenochinoxalindicar-
bonsäurediäthylester 176.
Cystin-hydantoin 52.
— phenylhydantoin 52.
Cytosin-carbonsäure 256.
— carbonsäureäthylester 257.
○— carbonsäureamid 257.

D.

Dehydrohydantoinensäure 475.
Dehydroindigo-diacetat 94.
— dibenzoat 94.
— schweflige Säure 302.
des (Präfix) 40 Anm.
des-Äthyl-chinidin 40.
— chinin 40.
des-Methyl-chinidin 40.
— chinin 40.
Di- s. auch Bis-.
Diacet- s. Diacetyl-.
Diacetamino- s. Bisacetamino-.
Diacetoxy-acetylphthalazon
67.
— dihydroindigo 94.
— dioxodiindoliny 94.
— dioxodimethyldiindoliny
96.
— imidazolidondicarbon-
säurediäthylester 284.
Diacetyl- s. auch Diacet-.
Diacetyl-diacetylaminos-
acetoxydiindolyl 436.
— dioxydioxodiindoliny 95.
— isatyd 95.
— isophenosafuranin 389.
— phenosafuranin 398.
Diacipiperazin- s. Dioxo-
piperazin-.
Diäthoxy-acetaminomethyl-
phenylbenzimidazol 447.
— aminodimethylamino-
phenazin 448.
— bisbromphenylimid-
azolidon 75.
— dimethylaminoacetamino-
phenazin 448.
— diphenylimidazolidon 73.
— imidazolidondicarbon-
säurediäthylester 284.
Diäthylacetylphenosafuranin
398.

Diäthylamino-acetaminophen-
azinhydroxyphenylat
398.
— acetaminophenylphen-
aziniumhydroxyd 398.
— antipyrin 454.
— barbitursäure 494.
— benzalbarbitursäure 503.
— benzolazomethylphenyl-
pyrazol 560.
— dimethylphenylpyrazolon
454.
— dimethyltolylpyrazolon
454.
— formaminodioxotetra-
hydropyrimidin 483.
— formaminouracil 483.
— methylphenylpyrazol 309.
— phenazindiazoniumchlorid-
chlorphenylat 567.
— trimethylphenylpyrazolon
460.
Diäthyl-anilalloxan 509.
— anilinalloxa 509.
— antipyriltriazen 568.
— benzyliisothioharnstoff 622.
— chloranilalloxa 509.
— diaminodioxotetrahydro-
pyrimidin 483.
— diaminouracil 483.
— dioxotetrahydropyrimidin-
carbonsäure 258.
— dioxydiphenylimidazolidon
74.
— diphenylhydantil 489.
— distyrylhydantil 491.
— phenosafuranin 396.
— pseudoharnsäure 498.
— pyrimidoncarbonsäure 223.
— tetraoxodiphenyldiimid-
azolidyl 489.
— tetraoxodistyryldiimidazo-
lidyl 491.
— uracilcarbonsäure 258.
— uramil 494.
— ureidobarbitursäure 498.
Dialursäure 85.
Diamine 385.
Diamino-acridinoacridin 420.
— äthylbenzophenazinium-
hydroxyd 405.
— amarin 415.
— aminophenylbenzophen-
aziniumhydroxyd 411.
— aminophenylphenazinium-
hydroxyd 398.
— anilinophenazinhydroxy-
phenylat 421.
— anilinophenylphenazinium-
hydroxyd 421.
— azodiphenylmethan 400.
— azoxydiphenylmethan 400.

Diamino-benzalaminooxy-
pyrimidin 495.
— benzalaminopyrimidon
495.
— benzolazobenzoldiamino-
benzolazophenylbenz-
imidazol 545.
— benzolazophenoldiamino-
benzolazobenzylbenz-
imidazol 545.
— benzophenazin 412.
— benzophenazinhydroxy-
äthylat 405.
— benzophenazinhydroxy-
phenylat 406, 409, 412,
414.
— cyanaminooxypyrimidin
482.
— cyanaminopyrimidon 482.
— diäthyluracil 483.
— dibenzophenazin 418.
— dibenzophenazinhydroxy-
phenylat 416, 418, 419.
— dichinolnonaphthalin 420.
— diiminotetrahydropyr-
imidin vgl. 482.
— dimethoxyphenazon 448.
Diaminodimethyl-benzimid-
azol, Diacetylderivat und
Triacetylderivat 387.
— chinoxalin 387.
— phenazinhydroxyphenylat
403.
— phenazon 402.
— phenylphenaziniumchlorid
403.
— phenylphenaziniumhydr-
oxyd 403.
— tolylphenaziniumchlorid
403.
— uracil 482.
Diamino-dinaphthazin 418.
— dinitrophenylphenazinium-
hydroxyd 395.
— dioxomethyltetrahydro-
chinazolin 490.
— dioxotetrahydropyrimidin
481.
— dioxymethylchinazolin
490.
— dioxypyrimidin 481, 493.
— diphenylchinoxalin 416.
— flavindulin 418, 419.
— formaminomercaptopyr-
imidin 487.
— formaminothiopyrimidon
487.
— imidazolidondicarbon-
säurediamid 523.
— iminothiontetrahydro-
pyrimidin 486.
— indanthren 504.
— indigo 491.

- Diaminomethyl-äthylphenazi-
 niumhydroxyd 402.
 — benzimidazol 387.
 — mercaptopyrimidin vgl.
 428.
 — mercaptopyrimidon vgl.
 506.
 — phenazin 401, 402.
 — phenazinhydroxyäthylat
 402.
 — phenylpyrazol 385.
 — pyrimidyllessigsäure 262.
 — thiouracil 486.
 — tolylphenaziniumhydr-
 oxyd 402.
 — uracil 482.
 Diamino-naphthaloperinon
 473.
 — naphthophenazin 412.
 — naphthylidibenzophenazi-
 niumhydroxyd 417.
 — oxocyaniminotetrahydro-
 pyrimidin 482.
 — oximinotetrahydropyri-
 midin 481.
 — oxothiontetrahydropyri-
 midin 486.
 Diaminooxy-dimethoxyphen-
 azin 450.
 — mercaptopyrimidin 486.
 — methylmercaptopyrimidin
 vgl. 446.
 — methylpyrimidin vgl. 429.
 — phenylpyrimidin vgl. 430.
 — pyrimidin vgl. 427, 428.
 Diamino-phenanthrenochin-
 oxalin 418.
 — phenazin 389, 394.
 — phenazinhydroxyphenylat
 389, 394.
 — phenazon 388.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 406, 409, 412,
 414.
 — phenyldibenzophenazini-
 umhydroxyd 416, 418,
 419.
 — phenyldihydrophenazin
 388.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 389, 394.
 — phthaloperinon 473.
 — pyrimidincarbonsäure-
 äthylester 257.
 — rosindulin 411.
 — succinaminooxypyrimidin
 484.
 — succinaminopyrimidon
 484.
 — thiouracil 486.
 — tribenzophenanthrolin 420.
 — uracil 481.
 Diaminoureidooxyimid-
 azolidon vgl. 504.
 Dianilino-acetaminophenazin-
 hydroxyphenylat 423.
 — acetaminophenylphenazi-
 niumhydroxyd 423.
 — benzalaminophenazin-
 hydroxyphenylat 423.
 — benzalaminophenylphen-
 aziniumhydroxyd 423.
 — benzophenazinhydroxy-
 phenylat 405, 407, 414.
 — dibenzophenazinhydroxy-
 phenylat 417.
 — diindolyl 404.
 — diphenylphenosafuranin
 424.
 — phenazinhydroxyphenylat
 391, 397.
 Dianilinophenyl-benzophen-
 aziniumhydroxyd 405,
 407, 414.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 417.
 — phenaziniumhydroxyd
 391, 397.
 Dianilinosalicylalamino-phen-
 azinhydroxyphenylat
 423.
 — phenylphenaziniumhydr-
 oxyd 423.
 Dianthranilid, Lactim vgl. 42.
 Diantipyryl-amin 458.
 — piperazin 458.
 Diazo-acetamid 113.
 — acetessigsäureäthylester
 vgl. 212.
 — acetonitril 114.
 Diazoacetyl-aminoessigsäure-
 äthylester 114.
 — aminoessigsäureamid 114.
 — diglycylglycinäthylester
 114.
 — diglycylglycinamid 114.
 — glycinäthylester 114.
 — glycinamid 114.
 — glycylglycinäthylester 114.
 — glycylglycinamid 114.
 — methancarbonsäureäthyl-
 ester vgl. 212.
 Diazoantipyryl-diäthylamin
 568.
 — dimethylamin 568.
 Diazobenzoyl-essigsäure-
 äthylester vgl. 226.
 — methancarbonsäureäthyl-
 ester vgl. 226.
 Diazobenzylmethancarbon-
 säure-äthylester 131.
 — methylester 131.
 Diazobernsteinsäure-äthyl-
 esteramid 159.
 — diäthylester 159.
 Diazobernsteinsäure-
 dimethylester 158.
 — methylesteramid 159.
 Diazobuttersäure-äthylester
 115.
 — methylester 115.
 Diazo-dioxoximinomethyl-
 tetrahydropyrimidin 566.
 — dioxotetrahydropyr-
 imidin 565.
 — dioxotetrahydropyrimi-
 dincarbonsäure 566.
 — dioxypyrimidin 565.
 — dioxypyrimidinaldoxim
 566.
 — dioxypyrimidincarbon-
 säure 566.
 — essigester 110.
 — essigsäure 109.
 Diazoessigsäure-äthylester
 110.
 — amid 113.
 — isoamylester 113.
 — methylester 109.
 — nitril 114.
 Diazo-isocapronsäureäthyl-
 ester 115.
 — isonitrosomethyluracil 566.
 — malonester 157.
 Diazomalonsäureäthylester-
 amid 158.
 — anilid 158.
 — bromanilid 158.
 — toluidid 158.
 Diazomalonsäure-anilid 157.
 — bromanilid 157.
 — diäthylester 157.
 — methylesteranilid 157.
 — methylesterdinitroanilid
 158.
 — methylestermethylanilid
 157.
 — toluidid 157.
 Diazo-methancarbonsäure
 109.
 — methandicarbonsäure,
 Derivate 157, 158.
 — oxybenzylmethancarbon-
 säureäthylester 190.
 — oxyphenylpropionsäure-
 äthylester 190.
 Diazophenyl-essigsäureäthyl-
 ester 129.
 — methancarbonsäureäthyl-
 ester 129.
 — propionsäureäthylester
 131.
 — propionsäuremethylester
 131.
 Diazopropionsäure-äthylester
 115.
 — methylester 115.

- Diazo-uracil 565.
 — uraciläthyläther 565.
 — uracilcarbonsäure 566.
 Diazoverbindungen 563.
 Dibarbituryl-anilin 500.
 — benzin 498.
 — harnstoff 496.
 — phenylendiamin 498.
 — toluylendiamin 498.
 Dibenzimidazylthiocarbanilid 340, 341.
 Dibenzo-indigotetrasulfon-
 säure 305.
 — indigotrisulfonsäure 305.
 — phenazindisulfonsäure 296.
 — phenazinsulfonsäure 292.
 Dibenzoyl-aminoantipyrin 456.
 — aminodimethylphenyl-
 pyrazolon 456.
 — diaminodioxidihydro-
 pyrazin vgl. 446.
 — dioxydioxodiindoliny 95.
 — isatyd 95.
 Dibenzoyloxy-dihydroindigo 94.
 — dioxodiindoliny 94.
 — dioxotetrahydrodi-
 naphthophenazin 98.
 — methoxymethylbenzoyl-
 aminoäthylidibenzophen-
 azin 450.
 — methylbenzoylaminoäthyl-
 dibenzophenazin 449.
 Dibenzoyltetrahydroflavan-
 thren 49.
 Dibenzylamino-dimethylphe-
 nylpyrazoliumhydroxyd 311.
 — methylphenylpyrazol 311.
 Dibrom-aminochinazolon 464.
 — benzophenazincarbonsäure 151.
 — campherylharnstoff (Pseu-
 doform) 21.
 — dehydroindigoschweflige
 Säure 303.
 — diacetoxydioxodiindoliny 94.
 — diaminoinanthren 504.
 — dimercaptodioxodiindoli-
 nyl 95.
 — dioxodiindolinydisulfon-
 säure 303.
 — dioxyoxodimethylhexa-
 hydropyrimidin 50.
 — dithioisatyd 95.
 — isopilocarpinsäure 188.
 — naphtheurhodolcarbon-
 säure 196.
 — naphthophenazincarbon-
 säure 151.
 Dibromoxy-benzophenazin-
 carbonsäure 196.
 — dihydrobornylenoimi-
 dazon 21.
 — dimethylhydrouracil 51.
 Dibromoxydioxo-dimethyl-
 hexahydropyrimidin 51.
 — hexahydropyrimidin 51.
 — hexahydropyrimidylessig-
 säure 282.
 — methyläthylbromäthyl-
 hexahydropyrimidin 53.
 — methylbenzylhexahydro-
 pyrimidin 53.
 — methylhexahydropyrimidin 52.
 — methylphenylhexahydro-
 pyrimidin 53.
 — trimethylhexahydropyr-
 imidin 53.
 Dibromoxy-hydrouracil 51.
 — hydrouracilessigsäure 282.
 — methyläthylbromäthyl-
 hydrouracil 53.
 — methylbenzylhydrouracil 53.
 — methylhydrouracil 52.
 — methylphenylhydrouracil 53.
 — oxoiminomethylhexa-
 hydropyrimidin 52.
 — trimethylhydrouracil 53.
 Dibrom-phenylhydrazinooxo-
 methyltetrahydropyr-
 imidin vgl. 533.
 — rubazonsäure 459.
 — tetramethoxydioxodiiso-
 indoliny 105.
 Dicarbäthoxytrimethylen-
 chinoxalin s. Dicarboxy-
 trimethylenchinoxalin,
 Diäthylester (176).
 Dicarbonsäuren, Aminoderi-
 vate 519.
 Dicarbonsäuren
 $C_nH_{2n-4}O_4N_2$ 157.
 $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ 160.
 $C_nH_{2n-8}O_4N_2$ 167.
 $C_nH_{2n-10}O_4N_2$ 169.
 $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ 170.
 $C_nH_{2n-14}O_4N_2$ 172.
 $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ 174.
 $C_nH_{2n-18}O_4N_2$ 176.
 $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ 177.
 $C_nH_{2n-22}O_4N_2$ 179.
 $C_nH_{2n-24}O_4N_2$ 179.
 $C_nH_{2n-26}O_4N_2$ 179.
 $C_nH_{2n-28}O_4N_2$ 180.
 $C_nH_{2n-32}O_4N_2$ 180.
 $C_nH_{2n-36}O_4N_2$ 181.
 $C_nH_{2n-42}O_4N_2$ 181.
 Dicarboxytrimethylenchin-
 oxalin, Diäthylester 176.
 Dichinolyl-carbonsäure 155.
 — dicarbonsäure 180.
 — disulfonsäure 295.
 — sulfonsäure 292.
 Dichloraminooxy- s. a. Di-
 chloroxyamino-.
 Dichloraminooxy-methyl-
 phenazin 435.
 — methylphenazinhydroxy-
 äthylat 435.
 — phenazin 434.
 Dichlorbenzolazo-dichlor-
 phenyloxypyrazolcarbon-
 säure 250.
 — dichlorphenylpyrazolon-
 carbonsäure 250.
 — oxydichlorphenylpyrazol-
 carbonsäure 250.
 — phenylpyrazol 536.
 Dichlor-campherylharnstoff
 (Pseudoform) 21.
 — diaminoinanthren 504.
 — dimethylbisbromphenyl-
 azopyrazol 539.
 — dioxindol 79.
 — dioxohexahydropyrimidin-
 carbonsäure 246.
 — indigohexasulfonsäure 305.
 — indigotetrasulfonsäure 305.
 — isatan 79.
 Dichloroxyamino-methyl-
 äthylphenaziniumhydr-
 oxyd 435.
 — methylphenazin 435.
 — methylphenazinhydroxy-
 äthylat 435.
 — phenazin 434.
 Dichloroxydihydrobornyleno-
 imidazon 21.
 Dichloroxydioxo-diindoliny 79.
 — hexahydropyrimidin 50.
 — methylhexahydropyrim-
 idin 52.
 — trimethylhexahydropyrim-
 idin 52.
 Dichlor-oxyhydrouracil 50.
 — oxymethylhydrouracil 52.
 — oxytrimethylhydrouracil 52.
 — perimidylbenzoesäure 152.
 — phenyloxodichlorphenyl-
 hydrazonopyrazolin-
 carbonsäure 250.
 — toluolazophenylpyrazol 536.
 Dicuminyldianilinodioxy-
 dihydropyrazin vgl. 446.
 Dicyan-dimalonesterdilactam 271.
 — oxyddicarbonsäure 160.

- Diffluan 475.
 Dihydrazinoanthrachinon, inneres Hydrazon 533.
 Dihydro- s. auch Hydro-.
 Dihydro-allantoxansäure 474.
 — bishromopindolon 105.
 — chinotoxin 38.
 — flavanthrenhydrat 82.
 — harmalincarbonsäurenitril 192.
 — indanthren 98.
 — pyrazindiessigsäurediäthylester 167.
 Diiminodiäthylidicarbäthoxyadipinsäure, Dilactam s. Diiminodiäthylidicarb-oxiadipinsäurediäthylester, Dilactam (272).
 Diiminodiäthylidicarb-oxiadipinsäure-diäthylester, Dilactam 272.
 — diamid, Dilactam 272.
 Diiminodiaminotetrahydro-pyrimidin vgl. 482.
 Diimino-dicarbäthoxyadipinsäure, Dilactam s. Diiminodicarboxyadipinsäurediäthylester, Dilactam (271).
 — dicarboxyadipinsäurediäthylester, Dilactam 271.
 Diiminodimethylidicarbäthoxyadipinsäure, Dilactam s. Diiminodimethylidicarb-oxiadipinsäurediäthylester, Dilactam (272).
 Diiminodimethylidicarb-oxiadipinsäure, Dilactam 272.
 — adipinsäurediäthylester, Dilactam 272.
 Diimino-methyltetrahydro-pyrimidylessigsäure 262.
 — tetrahydropyrimidin-carbonsäureäthylester 257.
 Diindazyldiimid vgl. 541.
 Diindoxylsäureanhydrid 96.
 Diisopropyl-amin 467.
 — piperazin 466.
 Dimercaptodioxodiindolinyll 95.
 Dimethoxy-acetylphthalazon 67.
 — äthylidiphenylimidazolidon 74.
 — aminophenylphthalazon 508.
 — brommethylbenzimidazylbenzoesäure 200; Lactam 78.
 Dimethoxy-bromphenylmethoxy-carboxymethoxyphenylphthalazon 102.
 — diaminophenazon 448.
 — dihydroindigo 93.
 — dioxodiindolinyll 93.
 — dioxotetrahydrophthalazin vgl. 90.
 — diphenylimidazolidon 72.
 — imidazolidondicarbon-säuredimethylester 284.
 — indigo 96.
 — methylbenzimidazylbenzoesäure 200; Lactam 77.
 — methylidiphenylimidazolidon 73.
 — naphthoimidazylbenzoesäure 201; Lactam 80.
 — phenylacetylchinoxalin 78.
 — phenylmethoxy-carboxymethoxyphenylphthalazon 102.
 — phenylphthalazon 67.
 — phthalazon 66.
 — phthalylbenzidin vgl. 97.
 Dimethyl-acetallantursäure 89.
 — acetaminobenzimidazol-carbonsäure 522.
 — acetoxymethylnitrophenylpyrazolon 4.
 — acetylalposafuranin 344.
 — acetylisoallitursäure 477.
 — acetylpyrazolcarbonsäure 221.
 — acetyltetraoxodiimidazolidyl 477.
 — äthoxyphenylpyrimidon 36.
 Dimethylaminoacetaminobenzophenazinhydroxyphenylat 410.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 410.
 Dimethylaminoäthyl-aminoäthylphenaziniumhydroxyd 394.
 — aminophenazinhydroxyäthylat 394.
 — benzophenaziniumhydroxyd 361.
 Dimethylaminoamino-acetaminodioxotetrahydropyrimidin 485.
 — anilino-benzophenazinhydroxyphenylat 408.
 — anilino-phenylbenzophenaziniumhydroxyd 408.
 — phenylrosindulin 408.
 Dimethylaminoanilinobenzo-phenazinhydroxyphenylat 414.
 Dimethylaminoanilino-phenazinhydroxyphenylat 397.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 414.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 397.
 Dimethylamino-antipyrin 452.
 — aposafuranon 433.
 — barbitursäure 494.
 — benzalaminindazol 318.
 — benzalaminouracil 495.
 — benzalbarbitursäure 503.
 — benzalbismethylindol 382.
 — benzophenazin 347, 360.
 Dimethylaminobenzophenazin-hydroxyäthylat 361.
 — hydroxyphenylat 349, 361, 365.
 — sulfonsäurehydroxyphenylat 523.
 Dimethylaminocarbäthoxy-amino-dioxotetrahydropyrimidin 485.
 — uracil 485.
 Dimethylaminochlor-acetaminodioxotetrahydropyrimidin 484.
 — acetaminouracil 484.
 — lactylaminouracil 485.
 — oxypropionylaminodioxotetrahydropyrimidin 485.
 Dimethylaminocyanacetaminodioxotetrahydropyrimidin 484.
 — uracil 484.
 Dimethylaminodimethylaminocetaminodioxotetrahydropyrimidin 486.
 — anilino-benzophenazinhydroxyphenylat 409.
 — anilino-phenylbenzophenaziniumhydroxyd 409.
 — phenylrosindulin 409.
 Dimethylaminodimethylglycylaminouracil 486.
 — isoserylaminouracil 486.
 — phenylpyrazoliumhydroxyd 309.
 — phenylpyrazolon 452, 453, 465.
 — phenylpyrazolonhydroxy-methylat 454, 465.
 — tolylpyrazolon 454.
 Dimethylamino-dioxotetrahydropyrimidin 481.
 — diphenylchinoxalin 375.
 — formaminodioxotetrahydropyrimidin 483.
 — formaminouracil 483.
 — formylpyrazolylessigsäureäthylester 124.
 — formylpyrazolypropion-säureäthylester 124.

- Dimethylamino-glycylamino-uracil 485.
 — isoantipyrin 465.
 — isorosindulin 413.
 — mercaptoimidazylpropion-säurehydroxymethylat 521.
 Dimethylaminomethyl-äthyl-phenylpyrazolon 454.
 — benzophenazin 373.
 — bromphenylpyrazolon 451.
 — imidazolcarbonsäure-methylamid 511.
 — phenazin 342.
 — phenylpyrazol 309.
 — phenylpyrazolon 451.
 — phenylpyrazolonhydroxy-methylat 453.
 Dimethylamino-naphtho-prasindon 438.
 — oxybenzophenazinhydr-oxyphenylat 438.
 — oxydimethylaminopropionylaminodioxotetrahydropyrimidin 486.
 — oxyphenazinhydroxyphe-nylat 433.
 — pentamethylenglycylami-nouracil 486.
 — phenazinhydroxyphenylat 335.
 Dimethylaminophenyl-benzimidazol 345.
 — benzophenaziniumhydr-oxyd 349, 361, 365.
 — bismethylindolylmethan 382.
 — diäthylaminophenyl-phthalazin 416.
 — dimethylaminorosindulin 409.
 — dimethyloxymethylpyr-azolon 4.
 — oxyphenylbenzimidazol 434.
 — phenaziniumhydroxyd 335.
 — pyrimidon 469.
 Dimethylamino-piperidino-acetaminodioxotetrahydropyrimidin 486.
 — rosindon 438.
 — rosindulin 406.
 — salicylalaminouracil 495.
 — thiobarbitursäure 502.
 — thionimidazolinypropion-säurehydroxymethylat 521.
 — tolylbenzophenazinium-hydroxyd 363.
 — trimethylphenylpyrazo-liumhydroxyd 314.
 — uracil 481.
 — uracilcarbonsäure 265.
 Dimethyl-anilalloxan 508.
 — anilinalloxan 508.
 — anilinoisorosindulin 414.
 — anisalaminophenylpyrazo-lon 466.
 — antipyriltriazen 568.
 — apossfranin 335, 344.
 — benzalaminobarbitursäure-imid 495.
 — benzalaminophenylpyr-azolon 465.
 — benzaminoisobutylphenyl-dihydropyrimidin 328.
 — benzimidazolazonaphthyl-amin 541.
 — benzimidazoloncarbon-säure 225.
 — bisbromphenylazopyrazo-lon 554.
 — bismethoxyphenylhydan-toin 92.
 — bromoxyhydrothymin 53.
 — carboxybenzylpyrazol 140.
 — chinazolincarbonsäure 138.
 — chinazoloncarbonäure 230, 231.
 — chinoxalincarbonäure 139.
 — chloranilinalloxan 509.
 — cinnamalaminophenyl-pyrazolon 466.
 — coffeidin 512.
 — cyclopentenochinoxalin-dicarbonsäuredimethyl-ester 176.
 — dehydroindigodiacetat 96.
 — diäthylaminomethylphe-nylpyrazolon 460.
 — dialursäure 86.
 — diaminodioxotetrahydro-pyrimidin 482.
 — diaminouracil 482.
 — dibromoxydioxohexa-hydropyrimidin 51.
 — dibromoxyhydrouracil 51.
 — dicarbomethoxytrime-thylenchinoxalin s. Di-methyldicarboxytrime-thylenchinoxalin, Dime-thylester (176).
 — dicarboxytrimethylen-chinoxalin, Dimethyl-ester 176.
 Dimethyldihydroperimidin-disulfonsäure 293.
 — sulfonsäure 289.
 Dimethyldihydropyridazin-carbonsäureäthylester 123.
 — dicarbonsäureäthylester 166.
 — dicarbonsäureäthylester-amid 123.
 Dimethyldihydropyridazin-dicarbonsäurediäthylester 166.
 Dimethyldimethylamino-phenyl-pyrazolon 465.
 — pyrazolonhydroxy-methylat 465.
 Dimethyldioxo-bismethoxy-phenylimidazolidin 92.
 — imidazolidincarbonsäure-methylamid 246.
 — iminohexahydropyrimidin-carbonsäure 265.
 — piperazindiessigsäure-diamid 271.
 — tetrahydropyrimidin-carbonsäure 258.
 Dimethyldioxybismethoxy-phenylimidazolidon 101.
 Dimethyldioxydiphenyl-imid-azolidon 74.
 — thioimidazolidon 75.
 Dimethyldiphenyl-azopyr-azolon 554.
 — hydantil 489.
 — pyrazolinylessigsäure 134.
 Dimethylindazol-azonaphthol 541.
 — diazohydroxyd 564.
 — triazolon 564.
 Dimethyl-isoallitursäure 477.
 — isorosindulin 361.
 — kaffeidin s. Dimethyl-coffeidin (512).
 — methylacetylamino-hydantoin 474.
 — methylaminobarbitursäure 494.
 — methylaminohydantoin 473.
 — methylbenzalaminophenyl-pyrazolon 465.
 Dimethylmethylen- s. Iso-propyriden-.
 Dimethylmethylureido-barbi-tursäure 498.
 — hydantoin 477.
 Dimethyl-nitrobenzalmino-phenylpyrazolon 465.
 — nitrodioxotetrahydro-pyrimidincarbonsäure 256.
 — nitrosodioxotetrahydro-pyrimidincarbonsäure-nitriloxyd 255.
 — nitrosouracilcarbonsäure-nitriloxyd 255.
 — nitrouracilcarbonsäure 256.
 — oxoisoantipyrilimino-phenylpyrazolidin 467.
 Dimethyloxy-acetylhydantoin 89.
 — benzylpyrimidon 36.

- Dimethyloxy-dioxoacetyl-
 imidazolidin 89.
 — dioxoimidazolidin 50.
 — dioxoimidazolidincarbon-
 säuremethyamid 282.
 — hydantoincarbonensäure-
 methyamid 282.
 Dimethyloxymethyl-amino-
 phenylpyrazolon 4.
 — dimethylaminophenylpyr-
 azolon 4.
 — nitrophenylpyrazolon 4.
 — phenylpyrazolon 3, 4.
 Dimethyl-oxytrioxohexa-
 hydropyrimidin 86.
 — phenazindiarsinsäure 569.
 — phenosafranin 396.
 Dimethylphenyl-aminodi-
 methylaminodimethyl-
 phenaziniumhydroxyd
 403.
 — carboxybenzylpyrazol 140.
 — hydrazinodimethylphenyl-
 pyrazoliumhydroxyd 530.
 — oxybenzylpyrazolon 30.
 — phenosafranin 397.
 — pyrazolcarbonensäure 122.
 — pyrazolcarbonensäureäthyl-
 ester 122.
 Dimethylphenylpyrazolon-
 azodimethylphenylpyr-
 azolon 554.
 — azonaphthol vgl. 553, 555.
 — carbonensäureäthylester 217.
 — diazoniumhydroxyd 565.
 — essigsäure 218.
 Dimethylphenyl-pyrazolyl-
 essigsäure 123.
 — pyrazolylpropionsäure 124.
 — rosindulin 352, 370.
 Dimethyl-propylpyrazolenin-
 carbonensäuremethylester
 125.
 — pseudoharnsäure 497.
 — purpursäure 500.
 — pyrazincarbonensäure 127.
 — pyrazindicarbonensäure 169.
 — pyrazolcarbonensäure 121.
 Dimethylpyrazolcarbonensäure-
 amid-essigsäureäthyl-
 ester 124.
 — propionsäureäthylester
 124.
 Dimethylpyrazolon-carbon-
 säure 215.
 — carbonensäureäthylester 215.
 Dimethyl-pyrazolsulfonsäure
 288.
 — pyridazincarbonensäure 127.
 — pyridazindicarbonensäure
 169.
 — pyrimidincarbonensäure 127.
 Dimethylpyrroidicarbon-
 säure, cyclisches Dilactam
 273.
 Dimethylpyrryl-benzochino-
 lincarbonensäure 153.
 — benzocinchoninsäure 153.
 — naphthocinchoninsäure
 153.
 Dimethyl-rosindulin 349.
 — safraninon 433.
 — salicylaminobarbitur-
 säureimid 495.
 — salicylaminophenylpyr-
 azolon 466.
 — sulfaminobarbitursäure
 501.
 — sulfophenylrosindulin 370.
 — tetraoxodiimidazolidyl
 477.
 — tetraoxodiphenyldiimid-
 azolidyl 489.
 — tetraphenylazoxypyrazol
 567.
 — thionursäure 501.
 — thiouramil 502.
 — tolylrosindulin 370.
 — trichloracetoxyäthyl-
 phenylpyrazolon 5.
 — trichloroxyäthylphenyl-
 pyrazolon 5.
 — trinitrophenosafranin 396.
 — uracilcarbonensäure 258.
 — uramil 494.
 — ureidobarbitursäure 497.
 Dinaphthalinsulfonylhistidin
 517.
 Dinaphtho-aposafranin 378.
 — safranin 416.
 Dinitro-acetaminoacetylind-
 azol 318.
 — aminoindazol 318.
 — anilinoindazol 317, 318.
 — benzalaminodimethyl-
 pyrazol 314.
 — benzalaminomethylphe-
 nylpyrazol 327.
 — indazolsulfonsäure 288.
 — phenosafranin 395.
 — phenyldiaminophenazini-
 umhydroxyd 395.
 — phenylmercaptopomethyl-
 pyrimidon 14.
 — tetramethoxydioxodiiso-
 indolinylden 105.
 Dioxo-acetaminoacetyltetra-
 hydrophthalazin 488.
 — acetyltetrahydropyrimi-
 dincarbonensäureäthylester
 255.
 — adipinsäurediäthylester-
 hydrazon 264.
 — äthyltetrahydropyrimidin-
 carbonensäure 255.
 Dioxoamino-äthyltetrahydro-
 phthalazin 488.
 — aminoacetaminodimethyl-
 tetrahydropyrimidin 485.
 — anilinoacetaminomethyl-
 tetrahydropyrimidin 485.
 Dioxoaminocarbäthoxyamino-
 dimethyltetrahydropyr-
 imidin 485.
 — methyltetrahydropyrimi-
 din 485.
 — tetrahydropyrimidin 485.
 Dioxoaminochlor-acetamino-
 dimethyltetrahydropyr-
 imidin 484.
 — acetaminomethyltetra-
 hydropyrimidin 484.
 — oxypropionylaminodime-
 thyltetrahydropyrimidin
 485.
 Dioxoaminocyanacetamino-
 dimethyltetrahydropyr-
 imidin 484.
 — methyltetrahydropyrimi-
 din 484.
 Dioxoaminodimethylamino-
 acetaminodimethyltetra-
 hydropyrimidin 486.
 Dioxoaminoformamino-di-
 äthyltetrahydropyrimidin
 483.
 — dimethyltetrahydropyr-
 imidin 483.
 — methyltetrahydropyrimi-
 din 483.
 — tetrahydropyrimidin 483.
 Dioxoamino-methyltetra-
 hydrochinazolin 490.
 — oxalaminomethyltetra-
 hydropyrimidin 484.
 — oxydimethylaminopro-
 pionylaminodimethyl-
 tetrahydropyrimidin 486.
 — phenylpyrazolidin vgl. 473.
 — phenyltetrahydrochinoxa-
 lin 488.
 — piperidinoacetaminodime-
 thyltetrahydropyrimidin
 486.
 — succinaminomethyltetra-
 hydropyrimidin 485.
 Dioxoaminotetrahydro-chin-
 azolin 488.
 — chinoxalin 488.
 — phthalazin 487.
 — phthalazinbiscarbonensäure-
 äthylester 488.
 — pyrimidincarbonensäure 264.
 Dioxoanilinohexahydropyr-
 imidin 478.

- Dioxo-benzolazoäthylphenyl-
pyrazolidin 556.
— benzoldiazoaminotetra-
hydrophthalazin 568.
Dioxobis-acetaminotetra-
hydropyrimidin 484.
— aminobutylpiperazin 480.
— methoxyphenylimidazoli-
din 92.
— oxyäthylpiperazin 83.
— oxybenzylpiperazin 93.
— oxymethylpiperazin 82.
— oxypropylpiperazin 83.
Dioxo-bromoxyphenyläthyl-
imidazolidin 70.
— carbäthoxyaminocarbäth-
oxytetrahydrophthalazin
488.
— carboxymethyloxybenzyl-
imidazolidin 70.
— diäthylaminomethylphe-
nylpyrazolidin 478.
— diäthyltetrahydropyrimi-
dincarbonsäure 258.
Dioxodiamino-diäthyltetra-
hydropyrimidin 483.
— dimethyltetrahydropyr-
imidin 482.
— methyltetrahydrochinazo-
lin 490.
— methyltetrahydropyrimi-
din 482.
— tetrahydropyrimidin 481.
Dioxo-diazooximinomethyl-
tetrahydropyrimidin 566.
— diazotetrahydropyrimidin
565.
— diazotetrahydropyrimidin-
carbonsäure 566.
— diindolinyldisulfonsäure
302.
Dioxodimethyl-aminotetra-
hydropyrimidin 481.
— bismethoxyphenylimid-
azolidin 92.
— diindolinyldisulfonsäure
303.
— imidazolidincarbonsäure-
methyliamid 246.
— piperazindiessigsäure-di-
amid 271.
— tetrahydropyrimidincar-
bonsäure 258.
Dioxo-dipyridylbutandicar-
bonsäurediäthylester 273.
— hydrazinotetrahydropyr-
imidincarbonsäure 265.
— hydrazonohexahydropyr-
imidincarbonsäure 265.
— hydrindylbenzimidazol-
carbonsäure 264.
— imidazolidyllessigsäure 247.
Dioxo-imidazolidylidenessig-
säure 260.
— iminoaminohexadropyr-
imidin vgl. 492.
— iminodimethylhexahydro-
pyrimidincarbonsäure
265.
Dioxoiminohexahydropyrimi-
din-carbonsäure 264.
— carbonsäureäthylester 265.
Dioxoisobutyloxybenzylpiper-
azin 71.
Dioxomethyl-imidazolidin-
carbonsäuremethyliamid
246.
— methoxybenzylbenzal-
piperazin 80.
— oxybenzylmethoxybenzyl-
piperazin 93.
Dioxomethyltetrahydropyr-
imidin-carbonsäure 254,
261.
— carbonsäureäthylester 254,
261.
Dioxomethyltetrahydropyri-
midyl-essigsäure 261.
— essigsäureäthylester 262.
— essigsäuremethylester 262.
— thioglykolsäure 62.
Dioxo-nitrophenyltetrahydro-
pyridazincarbonsäure
163, 253.
— nitrosiminohexahydro-
pyrimidincarbonsäure
vgl. 265.
— oxybenzylimidazolidin 69.
— oxybenzylpiperazin 70.
— oxymethylphenylimidazo-
lidin 52.
— oxyphenylvinylimidazoli-
din vgl. 71.
Dioxophenyl-anisalpyrazoli-
din 71.
— imidazolidyllessigsäure 248.
— oxybenzylimidazolidin 70.
— oxytrimethylenimid-
azolidin 65.
— piperazyllessigsäureamid
263.
— tetrahydropyridazindicar-
bonsäurediamid 271.
— tetrahydropyrimidincar-
bonsäureäthylester 255.
Dioxo-pimelinsäureazin 166.
— piperazindiessigsäure 270.
Dioxopiperazindiessigsäure-
diäthylester 270.
— diamid 270, 271.
— dimethylester 270.
Dioxopiperazyllessigsäure-
äthylester 248.
— amid 248.
Dioxotetrahydro-chinazolin-
carbonsäure 263.
— phthalazinazoanilin 556.
— phthalazinazoresorcin 556.
— pyrimidincarbonsäure 253,
256.
Dioxotetrahydropyrimidin-
carbonsäure-äthylester
254, 257.
— amid 257.
— methylester 254, 257.
— nitril 258.
Dioxo-tetrahydropyrimidyl-
essigsäure 260.
— tetraoxybutylphenyl-
imidazolidin 103.
Dioxoverbindungen, Amino-
derivate 473.
— Azoderivate 556.
— Diazoderivate 565.
— Hydrazinoderivate 533.
— Sulfonsäuren 302.
— Triazenoderivate 568.
Dioxy-acetoxymethyl-
pyrimidin 64.
— acetoxypyrimidin 60.
— äthoxychinoxalin 69.
— äthoxypyrimidin 59.
— äthylidiphenylimidazolidon
74.
Dioxyamino-carbäthoxy-
aminopyrimidin 485.
— carbäthoxyppyridyllessig-
säure, Lactam 283.
— carboxypyridyllessigsäure,
Äthylester des Lactams
283.
— chinazolin 488.
— chinoxalin 488.
— formaminopyrimidin 483.
— methylchinazolin 490.
— phenazinhydroxyphenylat
448.
— phenylphenaziniumhydr-
oxyd 448.
— phthalazin 487.
Dioxyanilino-phenazin-
hydroxyphenylat 449.
— phenylphenaziniumhydr-
oxyd 449.
Dioxy-benzylmercapto-
pyrimidin 61.
— bisacetaminopyrimidin
484.
— bisbromphenylimidazoli-
don 74.
— carbindigo 106.
— chinazolincarbonsäure 263.
— chinopyrincarbonsäure-
methylester 197.
— copyrincarbonsäure-
methylester 197.

- Dioxydiäthyl-diphenylimid-azolidon 74.
Dioxydiamino-dibenzoyl-dihydropyrazin vgl. 446.
— methylchinazolin 490.
— pyrimidin 481, 493.
Dioxydianilino-dicuminoyl-dihydropyrazin vgl. 446.
— ditoluyldihydropyrazin vgl. 446.
Dioxydiazopyrimidin 565.
— pyrimidinaldoxim 566.
— pyrimidincarbonsäure 566.
Dioxydihydro-anthraceno-anthracinonopyrazin 98.
— benzochinoxalin 37.
— dianthrachinonopyrazin 106, 107.
— isoindigo 94.
— naphthopyrazin 37.
Dioxydiiminodihydro-dianthryl 48, 49.
Dioxydimethyl-bismethoxy-phenylimidazolidon 101.
— diphenylazopyrazol vgl. 549.
— diphenylimidazolidon 74.
— diphenylthioimidazolidon 75.
Dioxydioxo-diacetyl-diindolyl 95.
— dibenzoyldiindolyl 95.
— dihydrobenzoinazol 91.
— dihydronaphthopyrazol 91.
— dihydrophenazin 91.
— dihydrophenazinsulfonsäure 306.
— diindolyl 94; Dischwefeligsäureester vgl. 94.
— dimethyldiphenylpiperazin vgl. 82.
— dimethyl-ditolylpiperazin vgl. 82.
— methyl-dihydrophenazin 92.
— phenylhydrazinomethyl-hexahydropyrimidin 88.
Dioxydioxtetrahydro-benzoinazol 90.
— dinaphthophenazin 98.
— naphthopyrazol 90.
Dioxy-diphenylimidazolidon 72.
— diphtalyl-dihydrophenazin 107.
— hydrazinopyrimidin-carbonsäure vgl. 534.
— imidazolidon 49.
Dioxyimidazolidondicarbonsäure-diäthylester 284.
— diamid 284.
— dimethylester 284.
Dioxyindanthren 107.
Dioxy-lepidylchinuclidin-carbonsäure 198.
— mercaptoaminopyrimidin 502.
— methoxymethylbenzoyl-aminoäthyl-dibenzo-phenazin 450.
Dioxymethyl-diäthylpyrimidin 19.
— diphenylimidazolidon 73.
— isopropylpyrimidin 19.
— mercapto-methylpyrimidin 65.
— mercaptopyrimidin 63.
— phenazinchinon 92.
— phthalazon 67.
— pyrimidincarbonsäure 261.
— pyrimidylessigsäure 261.
Dioxynaphthylridincarbon-säuremethylester 197.
Dioxyoxo-dihydrophthalazin 66.
— dihydropyrimidin vgl. 55, 59.
— dihydropyrrolopyridin-carbonsäureäthylester 283.
— diimino-hexahydrodianthryl 81.
— diphenylimidazolidon 72.
— imidazolidon 49.
— imidazolidindicarbonsäure, Derivate 284.
— phenyldihydrochinazolin 76.
Dioxyphenazin-chinon 91.
— chinonsulfonsäure 306.
Dioxy-phenoxypyrimidin 60.
— phenylchinazolon 76.
— phenyldialursäure 103.
— phthalazon 66.
— pyrimidincarbonsäure 253, 256.
— pyrimidon vgl. 55, 59.
— pyrimidylessigsäure 260.
— tetraoxohexahydrodinaphthophenazin 106, 107.
— tetraphenylimidazolidon 74.
— thiodimethyldiphenylimidazolidon 75.
— trimethoxychinazolin 99.
— trioxobisdimethylphenyldipyrrolidyl 99.
Dioxyverbindungen, Amino-derivate 446.
— Hydrazinoderivate 532.
— Sulfonsäuren 300.
Diphenyl-acetonilydialursäure 102.
— aminalloxan 509.
— amindialloxan 509.
— aminobarbitursäure 494.
Diphenyl-aminophenylimidazol 376, 377.
— anilinophenosafuranin 422.
— bisdimethylaminophenyl-dihydrophthalazin 419.
— chinolinochinolin-dicarbonsäure 181.
— chinoxalincarbonsäure 155.
— dianilinophenosafuranin 424.
— dihydropyridazincarbon-säure 150.
— dimethylazopyrazolon 554.
— dioxydimethylazopyrazol vgl. 549.
— dioxydio-xodimethyl-piperazin vgl. 82.
— dipyridinonaphthalin-dicarbonsäure 181.
— hydantil 489.
— imidazolsulfonsäure 290.
— isoallitursäure 489.
— methoxydio-xomethyl-imidazolidon 51.
— naphthodichinolin-dicarbonsäure 181.
— oxydio-xoäthylimidazolidon 54.
— oxydio-xomethylimidazolidon 51.
— oxyphenylimidazol 377.
— phenanthrolindicarbon-säure vgl. 181.
— phenosafuranin 397.
— pseudoharnsäure 498.
— pyrazincarbonsäure 150.
— pyrazindicarbonsäure 179.
Diphenylpyrazol-carbonsäure 135.
— carbon-säureäthylester 135.
— carbon-säuretoluidid 135.
— dicarbonsäure 173.
Diphenyl-pyrazolylbenzoesäure vgl. 148.
— pyridazincarbonsäure 150.
— pyridazindicarbonsäure 179.
— pyrimidincarbonsäure 244.
— tetramethoxyazophthalazon 558.
— tetramethylazopyrazolon 554.
— tolylmethylbenzimidazylguanidin vgl. 323.
— uramil 494.
— ureidobarbitursäure 498.
— ureidophenylchinazolon vgl. 464.
Di-pikrylhistidin 516.
— propylaminomethyl-phenylbenzoylpyrazol 469.

Di- siehe auch Bis-

Di-pyrazolylthiocarbanilid 327.
 — pyridincarbonylbernsteinsäurediäthylester 273.
 — pyridoylbernsteinsäurediäthylester 273.
 Dipyridyl-carbonsäure 141.
 — cyclobutandicarbonsäure 176.
 — dicarbonsäure 175.
 — tetracarbonäure 185.
 Dipyrvintriureid 479.
 Distyryl-hydantil 490.
 — hydantiltetrabromid 490.
 — isocallitursäure 490.
 Disulphydryl- s. Dimercapto-Disulfisatyd 95.
 Disulfonsäuren 293.
 — Aminoderivate 525.
 Dithioisatyd 95.
 Ditolidino-benzophenazinhydroxyphenylat 408.
 — diindolyl 404.
 — indanthren 504.
 — phenazinhydroxyphenylat 392.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 408.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 392.
 — tolylbenzophenaziniumhydroxyd 408.
 Ditolyldianilinodioxihydroypyrazin vgl. 446.
 Ditolyldioxydioxodimethylpiperazin vgl. 82.
 Divicin 493.

E.

Echtnormalviolett B 394.
 Ergothionein 521; Ammoniumbase 521; Disulfid aus Ergothionein 520.
 Euchron 274.
 Euchronsäure 274.
 Eurhodin 370.

F.

Flavanthrinolhydrat 48.
 Formylanilinophenylbenzimidazol 319.
 Formylhistidin 516.
 Fuchsia 396.
 Furfurylidenaminomethylphenylpyrazolon 466.

G.

Galakto-diaminobenzoessäure 204.
 — pentaoxyamylbenzimidazolcarbonäure 204.

Gluco-diaminobenzoessäure 203.
 — pentaoxyamylbenzimidazolcarbonäure 203.
 Glycyl-asparaginsäure, Äthylester und Amid des Lactams 248.
 — tyrosin, Lactam 70.
 Glyko-diaminobenzoessäure 203.
 — pentaoxyamylbenzimidazolcarbonäure 203.
 Glyoxylsäure-äthylesterhydrozonsulfonsäure 108.
 — äthylestersulfohydrazon 108.
 — hydrazon 108.
 — hydrazonsulfonsäure 108.
 — sulfohydrazon 108.
 Guajacolalloxan 103.
 Guanidinohydantoin vgl. 476.
 Guanylmecapto-barbitursäure 86.

H.

Harminsäure 170.
 Harmolsäure 193.
 Hexahydro-flavanthren 49.
 — flavanthrenhydrat 81.
 Hexyl-imidazoldicarbonäure 167.
 — pyrimidoncarbonäure 224.
 Histamin 315.
 Histidin 513.
 Histidinmethylester 515.
 Histidylhistidin 517.
 Homo-allantoin 478.
 — kaffeidincarbonäure 512.
 Hydantoinessigsäure 247.
 Hydrazi-essigsäure 108.
 — methylencarbonäure 108.
 — methylencarbonäuresulfonsäure 108.
 Hydrazine 530.
 Hydrazino-dioxotetrahydro-pyrimidin vgl. 533.
 — dioxotetrahydro-pyrimidin-carbonäure vgl. 534.
 — dioxypyrimidin vgl. 532.
 — dioxypyrimidincarbonäure vgl. 534.
 — oxocarbonäuren 534.
 — oxycarbonäuren 534.
 — phenylbenzimidazol 531, 532.
 — uracilcarbonäure 265.
 Hydrazi-phenylessigsäure 128.
 — propionsäure 108.
 Hydrazipropionsäure-äthylester 109.
 — hydrazid 109.
 — methylester 108.

Hydrazodiphenylmethandicarbonsäurediäthylester 176.
 Hydrazonopyrazoloncarbonäurehydrazid 249.
 Hydrindin 78.
 Hydro- s. auch Dihydro-, Tetrahydro-, Hexahydro-.
 Hydrobenzamid-methylphenylpyrazolon 468.
 — phenylmethylpyrazolon 468.
 Hydro-chinin 38.
 — chinidinsulfonsäure vgl. 300.
 — chininsulfonsäure vgl. 300.
 — chinotoxin 38.
 — chlorchinidinsulfonsäure vgl. 300.
 — chlorcinchoninsulfonsäure vgl. 297.
 — cinchoninsulfonsäure vgl. 297.
 — cyanharmalin 192.
 — kaffursäure 246.
 — thymin 53.
 Hydroxonsäure 474.
 Hydroxylamine 529.
 Hydroxylamino-benzophenazinhydroxyphenylat 529.
 — phenazinhydroxyphenylat 529.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 529.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 529.
 — phenylpyrazol vgl. 529.
 Hydroxytriazene 568.

I.

Ignotin 516.
 Imidazol-carbonäure 117.
 — dicarbonäure 163.
 Imidazolondicarbonäurediäthylester 266.
 Imidazolyl- s. Imidazyl-.
 Imidazyl-acrylsäure 126.
 — alanin 513.
 — essigsäure 121.
 — glycin 512.
 — glyoxylsäure 219.
 — milchsäure 187.
 — propionsäure 122.
 Imido- s. auch Imino-.
 Imidopseudoharnsäure 497.
 Imino- s. auch Imido-.
 Iminoäthoxymethyläthyl-dihydropyrimidin 20.
 Iminoaminomethyl- s. Guanyl-.

Imino-dihydrochinoxalin-carbonsäure 228.
 — dihydropyrazincarbon-säure 218.
 — dimethylguanidiniso-butyltetrahydropyrimidin 461.
 Iminodioxo- s. Dioxoimino-.
 Imino-methoxymethyl-diäthyl-dihydropyrimidin 20.
 — phenylhydrazonotetrahydropyridazincarbon-säureäthylester 253.
 — thionaminoformamino-tetrahydropyrimidin 487.
 — thiondiaminotetrahydropyrimidin 486.
 Indaminblau B 422.
 Indazin 397.
 Indazol-azodimethylanilin 540.
 — azonaphthol 540.
 — carbon-säure 129.
 — diazohydroxyd 563.
 — diazoniumchlorid 563.
 — triazolen 563.
 Indazolyl- s. Indazolyl-.
 Indazylessigsäure 131.
 Indigocarmin s. Indigocarmin.
 Indigo-bisdiazoniumhydroxyd 566.
 — carmin 304.
 — dicarbon-säure 273, 274.
 — disulfonsäure 304.
 Indigoide (Nomenklatur) 96 Anm.
 Indigo-sulfonsäure 303.
 — tetrasulfonsäure 305.
 — trisulfonsäure 304.
 Indoxylsäure, cyclisches Dilactam 96.
 Indulin 3 B 422.
 — 6 B 424.
 Indulinscharlach 371.
 Isatan 78.
 Isatinantipyrylimid 458.
 Isatyd 78, 94.
 Iso-allitursäure 477.
 — amylercaptopyrimidon 8.
 — antipyrinrot 467.
 — antipyryliminobutter-säureäthylester 466.
 Isobutyl-diazomethan-carbon-säureäthylester 115.
 — imidazoldicarbon-säure 167.
 — mercaptopyrimidon 8.
 Iso-dialursäure 83.
 — dialursäureoxim 84.
 — harnsäure 496.
 — homosaccharin 341.
 Isonitroso- s. auch Nitroso- und Oximino-.
 Isonitroso-chinotoxin 77.
 — methylchinotoxin 77.

Isonitrosomethylchinotoxin-hydroxymethylat 77.
 Isonitrosopyrazolon-carbon-säure 248.
 — carbon-säureäthylester 249.
 — carbon-säuremethylester 249.
 — essigsäureäthylester 258.
 — essigsäureanilid 259.
 — essigsäureazid 259.
 Iso-oxydimethylharnsäure 282.
 — phenosafranin 389.
 — pilocarpinsäure 188.
 — pilocarpoesäure 268.
 Isopilocarpoesäure-diäthylester 268.
 — diäthylesterhydroxy-äthylat 268.
 Isopropylidennaphthylendiamin-disulfonsäure 293.
 — sulfonsäure 289.
 Isopropylimidazoldicarbon-säure 167.
 Isopropylphenylpyrimidon-carbon-säure 239.
 — essigsäureäthylester 240.
 Iso-pyrimidon 465.
 — pyrimidondihydroxymethylat 465.
 — rosindonsäure 195.
 — rosindulin 347, 361, 364, 366, 367, 368, 369.
 — rubazonsäure 467.
 — rubazonsäurebisdihydroxymethylat 467.
 — safraninon 432.
 — thiopyrintrioxyd 288.

J.

Jodäthylmercapto-amino-pyrimidin 13.
 — anilinopyrimidin 13.
 — iminodihydropyrimidin 13.
 — phenyliminodihydropyrimidin 13.
 — pyrimidon 12.
 Jod-benzolazomethylphenylpyrazol 539.
 — oxyäthylmercaptopyrimidin 12.
 — phenylphenanthrolin-carbonsäure 154.

K.

Kaffeidin 209.
 Kaffeidin-carbonsäure 512.
 — dicarbon-säure 266, 519.
 Kaffolin 477.
 Kaffeinsäure 281.
 Keto- s. Oxo-.
 Kresolalloxan 100.
 Kresyl- s. Tolyl-.

L.

Lantanursäure 475.
 Leucyl-histidin 517.
 — tyrosin, Lactam 71.
 Leuko-indanthrenblau 98.
 — isophenosafuranin 388.
 Lophindisulfonsäure vgl. 296.
 Lysinanhidrid 480.

M.

Magdalarot 418.
 Malobiursäure 265.
 Mauvein 397.
 Mauvindon 433.
 Mellitsäure-diimid 274.
 — diimidamid 275.
 Mercaptoäthylmercapto-methylpyrimidin 18.
 — pyrimidin 13.
 Mercaptoaminouracil 502.
 Mercaptoarabotetraoxybutylallylimidazol 98.
 — phenylimidazol 99.
 Mercapto-barbitursäure 86.
 Mercapto-benzolazomethylphenylpyrazol-essigsäure 549.
 — tolylpyrazol-essigsäure 550.
 Mercapto-bismethoxyphenylimidazol 76.
 — diaminoformaminopyrimidin 487.
 — dioxoaminotetrahydropyrimidin vgl. 507.
 — dioxoiminohexahydropyrimidin vgl. 84.
 — methylimidazolcarbon-säureäthylester 216.
 — methylmercaptomethylpyrimidin 16.
 — oxophenyldioxothionphenylpyrrolidylidenpyrrolin vgl. 99.
 — tetraoxybutylallylimidazol 98.
 — tetraoxybutylphenylimidazol 99.
 — triaminopyrimidin 486.
 — trioxohexahydropyrimidin 86.
 Methoäthyl- s. Isopropyl-.
 Methobutyl- s. Isoamyl-.
 Methoxyacetamino-benzophenazinhydroxyphenylat 439.
 — diphenylchinoxalin 444.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 439.
 Methoxy-acetoxyphtalazon 66.
 — äthylidenoxanilid 51.

- Methoxyamino-aposafuranon 448.
 — dibenzophenazin 445.
 — diphenylchinoxalin 444.
 — methylpyrimidin 428.
 — methylpyrimidon 63.
 — phenanthrenochinoxalin 445.
 — phenazin 432.
 — pyrimidin 7.
 — pyrimidon 62.
 Methoxyanilino- s. a. Anisidino-.
- Methoxy-anilinopyrimidin 7.
 — antipyrin 3.
 Methoxybenzal- s. Anisal-.
- Methoxybenzyliden- s. Anisal-.
- Methoxy-chinoxalindicarbonsäure 201.
 — diaminomethylpyrimidon 506.
 — dibenzoyloxymethylbenzoylaminoäthylidibenzo-phenazin 450.
 — dimethylphenylpyrazolon 3.
 — dioximidazolin 54.
 — dioxomethyl-diphenylimidazolidin 51.
 — diphenylacetylimidazolon 43.
 — diphenylimidazolon 42.
 — iminodihydropyrimidin 7.
 — mercaptophenylbenzimidazol 25.
 — methoxyphenylcarboxyvinylchinondiazid vgl. 283.
 Methoxymethyl-äthylpyrimidon 19.
 — chinoxalon 30.
 — diphenylimidazolon 43.
 — diphenylpyrazolon 29.
 — mercaptoaminopyrimidin 59.
 — mercaptoiminodihydropyrimidin 59.
 — pyrimidon 15.
 Methoxyoxoimino-amino-methyltetrahydropyrimidin vgl. 507.
 — methyltetrahydropyrimidin 63.
 — oximinomethyltetrahydropyrimidin 89.
 — tetrahydropyrimidin 62.
 Methoxyoxophenyltetrahydrochinazolin 26.
 Methoxyphenacyl-acetyldialursäure 104.
 — benzoyldialursäure 104.
 — dialursäure 103.
 Methoxyphenylacetylchin-oxalin 46.
- Methoxyphenyl-äthoxyäthyl-mercaptodihydropyrimidylidenthioharnstoff 58.
 — benzimidazolthion 25.
 — chinazolon 29.
 — iminodihydropyrimidin 7.
 — phthalazoncarbonsäure 279.
 — pyridazinon 30.
 Methylacetamino-benzophenaziniumhydroxyd 365.
 — phenylbenzimidazol 343.
 Methylacetoxo-äthylpyrazoloncarbonsäureamid 6.
 — benzylpyrimidon 35.
 — diphenylpyrazolidon 28.
 Methylacetyl-aminodimethylbenzimidazol 324.
 — aminodimethylhydantoin 474.
 — aposafuranin 342.
 — phenosafuranin 398.
 — pyrazolcarbonsäure 220.
 — pyrazolindicarbonsäure-dimethylester 267.
 Methyläthoxy-äthylmercaptopyrimidon 58.
 — dioxotetrahydropyrimidin 60.
 — diphenylimidazolon 43.
 — oxothiontetrahydropyrimidin 61.
 — phenylbenzylpyrimidon 46.
 — phenylpyrimidon 32, 33.
 — uracil 60.
 Methyläthyl-acetylpyrazoloncarbonsäure 221.
 — äthoxyphenylpyrimidon 37.
 Methyläthylamino-antipyrin 454.
 — dimethylphenylpyrazolon 454.
 — methylimidazolcarbon-säuremethyramid 512.
 — phenylpyrimidon 470.
 Methyläthyl-benzimidazol-carbonsäure 225.
 — chinazolincarbonsäure 140.
 — malonylisothioharnstoff 65.
 — mercaptopyrimidon 10.
 — oxybenzylpyrimidon 37.
 — phenylhydrazinodimethylphenylpyrazoliumhydroxyd 530.
 Methylal- s. Formyl-.
- Methylallantoin 476, 478.
 Methylaminoacetamino-phenazinhydroxyphenylat 398.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 398.
 Methylaminoanilinoacetaminodioxotetrahydropyrimidin 485.
- Methylaminoanilino-benzophenazinhydroxyphenylat 407.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 407.
 Methylamino-aposafuranin 391.
 — barbitursäure 493.
 — benzalaminouracil 495.
 — benzophenazinhydroxyphenylat 349.
 — benzophenaziniumhydroxyd 347, 360, 364.
 — carbäthoxyaminodioxotetrahydropyrimidin 485.
 — carbäthoxyaminouracil 485.
 — chloracetaminodioxotetrahydropyrimidin 484.
 — chloracetaminouracil 484.
 — cyanacetaminodioxotetrahydropyrimidin 484.
 — cyanacetaminouracil 484.
 Methylaminodimethylbarbitursäure 494.
 — benzophenaziniumhydroxyd 371.
 — hydantoin 473.
 Methylaminoformamino-dioxotetrahydropyrimidin 483.
 — oxothiontetrahydropyrimidin 486.
 — thiouracil 486.
 — uracil 483.
 Methylamino-imidazolon vgl. 451.
 — methoxyoxoiminotetrahydropyrimidin vgl. 507.
 Methylaminomethyl-amino-phenaziniumhydroxyd 390.
 — benzophenazin 371.
 — benzophenazinhydroxymethylat 371.
 — imidazolcarbonsäuremethyramid 209.
 — imidazoldicarbonsäuremethylcarboxyamid vgl. 266.
 — imidazolon 460.
 — phenylbenzimidazol 344.
 — pyrimidoncarbonsäure 261.
 Methylamino-oxalamino-dioxotetrahydropyrimidin 484.
 — oxalaminouracil 484.
 — oxotetrahydropyrimidin vgl. 451.
 — oxy-pyrimidon vgl. 505.
 — phenanthrolon 470.
 Methylaminophenylbenzimidazol 342, 343, 344.
 — benzimidazoloxyd 343.

- Methylaminophenyl-benzo-phenaziniumhydroxyd** 349.
 — chinoxalon 472.
 — glycyllaminouracil 485.
 — pyrimidon 468, 469.
 — tribenzophenaziniumhydroxyd 384.
Methylamino-salicyllaminooxoiminotetrahydro- pyrimidin vgl. 483.
 — salicyllaminouracil 495.
 — succinaminodioxotetrahydro- pyrimidin 485.
 — succinaminouracil 485.
 — tribenzophenazinhydroxyphenylat 384.
Methyl-anilalloxan 508.
 — anilinalloxan 508.
Methylanilinobenzo-phenazinhydroxyphenylat 351, 362.
 — phenaziniumhydroxyd 349.
Methylanilindimethylnaphthylpyrazoliumhydroxyd 312.
 — phenylbenzoylpyrazoliumhydroxyd 469.
 — phenylpyrazoliumhydroxyd 309.
Methylanilinomethyl-äthylphenylpyrazoliumhydroxyd 309.
 — naphthylpyrazol 312.
Methylanilinomethylphenylbenzoylpyrazol 469.
 — benzylpyrazoliumhydroxyd 310.
 — pyrazol 309.
 — pyrimidin 329.
Methylanilinomethyl-propylphenylpyrazoliumhydroxyd 309.
 — pyrimidon 462.
Methylanilino-oxybenzophenazinhydroxyphenylat 438.
 — oxy- pyrimidin 462.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 351, 362.
 — phenylchinazon 464.
 — pyrimidon 462.
 — rosindon 438.
 — rosindulin 407.
Methyl-anisalamino-phenylpyrazolon 466.
 — anisidinalloxan 511.
 — antipyrilglycin 456.
 — apoharmincarbonsäure 133.
 — apocafuran 341.
Methylbenzalamino-barbitursäureimid 495.
 — dimethylphenylpyrazolon 465.
 — isocantipyrin 465.
 — phenylpyrazolon 465.
Methyl-benzalcarboxy-acetonylenchinoxalin 245.
 — benzimidazolcarbonsäure 132.
Methylbenzimidazol-benzoesäure 147.
 — benzoessäureäthylesterhydroxymethylat 146.
 — benzoessäuremethylesterhydroxymethylat 146.
 — benzolazonaphthol 545.
 — propionsäure 134.
Methylbenzophenazondisulfonsäure, Anil 302.
Methylbenzoyl-oxybenzylpyrimidon 35.
 — oxydiphenylpyrazolon 29.
 — pyrazolcarbonsäure 238.
Methylbenzyl-aminodimethylphenylpyrazoliumhydroxyd 311.
 — aminomethylphenylpyrazol 311.
 — anilalloxan 509.
 — anilinalloxan 509.
Methylbornylenopyrimidoncarbonsäure 226.
Methylbrom-aminophenylchinoxalon 472.
 — dimethoxycarboxyphenylbromdimethoxycarboxybenzylbenzimidazol 200.
 — methoxyphenylpyridazon 32.
 — oxyhydrothymin 53.
 — phenylpyrazolonazo- methylbromphenylpyrazolon 554.
Methyl-campherylharnstoff (Pseudoform) 21.
 — carbäthoxymethylchin-oxalylzimsäure 179.
 — carboxyacetonylenchin-oxalin 241.
Methylcarboxyaminomethylimidazol-carbonsäure-äthylamid 512.
 — carbonsäuremethylanilid 512.
 — dicarbonsäuremethylanilid 519.
Methylcarboxy-benzylaminoformylpyrazolon 234.
 — benzylpyrazolon 234.
 — isopropenylpyrazolon 221.
 — isopropylidenpyrazolon 221.
 — methylaminodimethylphenylpyrazolon 456.
 — methylmercaptopdioxotetrahydro- pyrimidin 62.
 — phenylchinoxalon 243.
Methyl-chinazoncarbonsäure 230, 231.
 — chinidin 40.
Methyl-chinin 40.
 — chinotoxin 40.
 — chinotoxinhydroxymethylat 40.
 — chinotoxinphenylhydrazon 40.
 — chinoxalindicarbonsäure 174.
 — chinoxalindiessigsäureäthylester 174.
Methylchinoxalon-carbonsäure 229, 231, 232.
 — carbonsäuremethylanilid-oxyl 229.
 — essigsäureäthylester 233.
 — isovaleriansäure 235.
Methylchlor-acetaminomethylphenylpyrazolon 461.
 — aminobenzophenaziniumhydroxyd 355.
 — anilinobenzophenaziniumhydroxyd 356.
 — oxypropylpyrazolon 6.
 — sulfoxanilinobenzophenaziniumhydroxyd 357.
Methyl-cinnamalamino-phenylpyrazolon 466.
 — cincolincarbonsäure 136.
Methylcyanmethylaminocantipyrin 457.
 — dimethylphenylpyrazolon 457.
Methylcyclopentenochinoxalin-dicarbonssäureäthylester 176.
 — tricarbonsäuretriäthylester 184.
Methyldiamino-dioxotetrahydro- pyrimidin 482.
 — methoxypyrimidon 506.
 — oxothiontetrahydro- pyrimidin 486.
 — oxy- pyrimidon vgl. 505, 506.
 — thiouracil 486.
 — uracil 482.
Methyldiazomethancarbonssäure-äthylester 115.
 — methylester 115.
Methyl-dibarbiturylamin 500.
 — dicarbäthoxytrimethylenchinoxalin s. Methyldicarboxytrimethylenchin-oxalin, Diäthylester (176).
 — dicarboxytrimethylenchin-oxalin, Diäthylester 176.
 — dichinoly-carbonsäure 155.
Methyldihydroperimidylessigsäureäthylester 142.
 — essigsäuremethylester 142.
 — propionsäureäthylester 142.
Methyldimethoxydiphenylimidazolidon 73.

- Methyl dimethylamino-imidazolcarbonsäuremethylamid 511.
 — phenylpyrazolbishydroxymethylat 327.
 Methyl dioxo-imidazolidin-carbonsäuremethylamid 246.
 — methoxybenzylbenzalpiperazin 80.
 — methylimidazolinylallophansäure 480.
 — oxybenzylmethoxybenzylpiperazin 93.
 Methyl dioxotetrahydro-pyrimidincarbonsäure 254.
 — pyrimidincarbonsäureäthylester 254.
 — pyrimidylthioglykolsäure 62.
 Methyl dioxo-diphenylimidazolidon 73.
 — phthalazon 67.
 Methyl diphenyl-cyanpyrazol 137.
 — dihydropyridazincarbonsäure 139.
 — dihydropyridazincarbonsäureäthylester 139.
 — oxyphenylacetonpyrazolidon 76.
 Methyl diphenylpyrazol-azocetylanilin 543.
 — carbonsäure 136.
 — carbonsäureäthylester 137.
 — carbonsäurenitril 137.
 Methyl dipyridylcarbonäure 142.
 Methylenviolett BN 396.
 Methyl-furfurylidenamino-phenylpyrazolon 466.
 — harminsäure 171.
 — hydrazimethylencarbonsäure 108.
 Methylhydrazimethylen-carbonsäure-äthylester 109.
 — hydrazid 109.
 — methylester 108.
 Methyl-imidazoldicarbonsäure 165.
 — imidazolncarbonsäureäthylester 216.
 — imidazolthioncarbonäureäthylester 216.
 — imidazylglykolsäure, Methyläthersäure 187; Methyläther der Methyläthersäure 188.
 Methyliminomethylimidazolin-carbonsäuremethylamid 209.
 — dicarbonsäuremethylcarboxamid vgl. 266.
 Methylindazol-carbonsäure 132.
 — triazolen 564.
 Methylindolyl-benzochinolin-carbonsäure 155.
 — benzocinchoninsäure 155.
 — naphthocinchoninsäure 155.
 Methyl-indoxylsäure, cyclisches Dilactam 97.
 — isatoid vgl. 96.
 — isodialursäure 84.
 — isopropylidenbicycloheptancarbonsäureäthylester 113.
 — isosuccinylisothioharnstoff 65.
 — kaffeidin 511.
 — kaffeidinjodmethylat 512 Anm.
 — kaffursäure 282.
 — malonylisothioharnstoff 63.
 Methylmercaptoamino-anilinopyrimidin 64.
 — pyrimidin 9.
 — pyrimidon 63.
 — uracil 84.
 Methylmercaptobenzolazomethyl-phenylpyrazol 549.
 — tolylpyrazol 550.
 Methylmercapto-benzylpyrimidon 7.
 — diaminopyrimidin 63.
 — diaminopyrimidon 87.
 — diiminotetrahydropyrimidin 63.
 Methylmercaptodimethyl-phenylbenzoylpyrazoliumhydroxyd 34.
 — phenylimidazolon 5.
 — pyrimidon 14, 16.
 Methylmercaptodioxo-äthyltetrahydropyrimidin 65.
 — aminoformyliminohexahydropyrimidin 84.
 — aminotetrahydropyrimidin 84, 87.
 — iminohexahydropyrimidin 84, 87.
 — methyltetrahydropyrimidin 65.
 — oximinotetrahydropyrimidin 89.
 — tetrahydropyrimidin 63.
 — ureidotetrahydropyrimidin 84.
 Methylmercapto-diphenylimidazolon 42.
 — iminodihydropyrimidin 9.
 — iminophenyliminotetrahydropyrimidin 64.
 — methyläthylpyrimidon 19.
 Methylmercaptomethyl-diphenylimidazolon 42.
 — phenylbenzoylpyrazol 33.
 — pyrimidon 7, 14, 15, 16.
 — pyrimidoncarbonäure 277.
 — pyrimidoncarbonäureäthylester 277.
 — pyrimidonessigsäure 278.
 — thiopyrimidon 16.
 Methylmercaptooxo-amino-oximinodihydropyrimidin 89.
 — diiminohexahydropyrimidin 87.
 — iminooximinotetrahydropyrimidin 89.
 — iminotetrahydropyrimidin 63.
 — oximinoaminodihydropyrimidin 89.
 Methylmercapto-phenylchinazolon 29.
 — phenylpyrimidon 32.
 — pyrimidon 7, 8.
 — pyrimidoncarbonäure 275.
 — pyrimidoncarbonäureäthylester 275.
 — ureidouracil 84.
 Methylmethoxy-aminopyrimidon 63.
 — diphenylimidazolon 43.
 — diphenylpyrazolon 29.
 — oximinooximinotetrahydropyrimidin 89.
 — oximinotetrahydropyrimidin 63.
 — phenylpyrimidon 33.
 Methylmethyläthylaminoimidazolcarbonäuremethylamid 512.
 Methylmethylamino-imidazolcarbonäuremethylamid 209.
 — imidazoldicarbonäuremethylcarboxamid vgl. 266.
 — methylimidazolon 460.
 Methylmethylanilinopyrimidon 462.
 Methylmethylcarboxaminoimidazol-carbonsäureäthylamid 512.
 — carbonäuremethylamid 512.
 — dicarbonäuremethylanilamid 519.
 Methylmethyl-dioximidazolinylallophansäure 480.
 — iminimidazolincarbonäuremethylamid 209.
 — iminimidazolindicarbonäuremethylcarboxamid vgl. 266.

- Methylmethyl-mercapto-**
 diphenylimidazol 42.
 — mercaptopyrimidon 7.
 — oxophenylpyrazolinyliden-
 aminophenylpyrazolon
 467.
 — tetrachlorimidazolinyl-
 allophansäurechlorid 622.
Methylnaphthoimidazol-di-
 sulfonsäure 293.
 — sulfonsäure 289.
Methylnaphthyl-aminodi-
 methylphenylpyrazo-
 liumhydroxyd 311.
 — isorosindulin 374.
 — pyrazoldicarbonsäure 165.
Methylnitro-acetaminobenzo-
 phenaziniumhydroxyd
 358.
 — aminobenzophenazinium-
 hydroxyd 358.
 — benzalaminophenylpyr-
 azolon 465.
 — dimethoxycarboxyphenyl-
 nitrodimehtoxycarboxy-
 benzylbenzimidazol 200.
 — dioxotetrahydropyrimidin-
 carbonsäure 268.
 — oxyhydrothymine 54.
 — oxymethoxyphthalazon
 68.
 — phenylpyrazolcarbonsäure
 120.
 — uracilcarbonsäure 256.
Methyl-noropiazon 67.
 — noropiazonmethylläther 67.
 — oxalyshoharnstoff 54.
Methyl-oxo-dimethylpyrazoli-
 nylcrotonsäure 224.
 — imidazolnilypentandicar-
 bonsäure 268.
 — methylpyrazolinylcroton-
 säure 224.
 — methylpyrazolinyliden-
 buttersäure 224.
 — tetrahydrobenzochin-
 oxalincarbonsäure 241.
 — tetrahydrobenzochin-
 oxalinsulfonsäure 301.
 — tetrahydrochinoxalin-
 carbonsäuremethylanilid
 225.
Methyloxy-äthoxythion-
 dihydropyrimidin 61.
 — benzylpyrimidon 35.
 — carboxymethylmercapto-
 pyrimidon 62.
 — dioximidazolidincarbon-
 säuremethyllamid 281.
 — dioximidazolidincarbon-
 säuremethyllureid 282.
 — dioxophenylimidazolidin
 69.
 — diphenylpyrazolidon 27.
Methyloxy-hydantoincarbon-
 säuremethyllamid 281.
 — hydantoincarbonäure-
 methyllureid 282.
 — isopropylpyrimidon 19.
 — methoxyphthalazon 67.
 — methyläthylphenylpyr-
 azolon 5.
 — methylphenylpyrazolon 4.
 — oxodihydropyrimidylthio-
 glykolsäure 62.
 — oxotetrahydrobenzochin-
 oxalin 37.
 — phenylchinoxalon 44.
 — phenylhydantoin 69.
 — phenylpyrimidon 32.
 — styrylpyrimidon 37.
 — trioxohexahydropyrimidin
 84.
Methylphenacyl- s. Tolacyl-
Methyl-phenanthrolinecarbon-
 säure 147.
 — phenazoncarbonsäure 147.
 — phenosafranin 396.
Methylphenyl-acetoxybenzal-
 pyrazolon 35.
 — acetylpyrazoloneessigsäure-
 äthylester 262.
 — äthoxybenzalpyrazolon 34,
 35.
 — aminophenylpyrazol-
 carbonsäure 518.
 — aminophenylpyrimidin
 346.
 — anisalpyrazolon 35.
 — asarylidenpyrazolon 90.
 — benzoylpyrazolythiogly-
 kolsäure 34.
 — bisdimethylaminobenzal-
 pyrazolon 469.
 — carboxybenzylpyrazolon
 234.
 — carboxyphenylpyrazol-
 carbonsäureäthylester
 174.
 — carboxyvinylchinondiazid
 vgl. 281.
 — chinazolincarbonsäure 149.
 — chinazolincarbonsäure
 230, 231.
 — chloraminobenzalpyr-
 azolon 469.
Methylphenyldihydropyri-
 dazin-carbonsäureäthyl-
 ester 139.
 — dicarbonsäureäthylester-
 amid 139.
 — dicarbonsäureäthylester-
 anilid 140.
Methylphenylhydrazino-
 dimethylphenylpyrazo-
 liumhydroxyd 530.
 — methylpyrimidon 533.
Methylphenylisosindulin
 362, 373.
Methylphenyl-methoxyacet-
 oxybenzalpyrazolon 71.
 — methoxynaphthylmethy-
 lenpyrazolon 43.
Methylphenylmethylen- s.
Methylbenzal-
Methylphenylnitrophenyl-
 carboxybenzylpyrazol
 150.
 — pyrazolcarbonsäure 137,
 138.
 — pyrazolcarbonsäureäthyl-
 ester 137, 138.
Methylphenyl-oxybenzal-
 pyrazolon 35.
 — oxymethyläthylpyrazolon
 5.
 — oxyphenylpyrazolcarbon-
 säure 191.
 — phenylmercaptobenzyl-
 pyrazolon 31.
 — pyrazolazonaphthol 540.
 — pyrazolcarbonsäure 118,
 120, 136.
Methylphenylpyrazolcarbon-
 säure-äthylester 118.
 — amid 121.
 — anilid 119.
 — methylester 118, 120, 121.
 — naphthylamid 119.
 — toluidid 119.
Methylphenylpyrazol-dicar-
 bonsäure 164.
 — dicarbonsäureäthylester
 164.
 — dicarbonsäurediäthylester
 164.
Methylphenylpyrazolidon-
 carbonsäure 204.
 — carbonsäurephenyl-
 hydrazid 204.
Methylphenylpyrazolon-azo-
 methylphenylpyrazolon
 554.
 — bernsteinsäure 267.
 — carbonsäure 207, 215, 216.
 — carbonsäureäthylester 207,
 215, 216.
 — diazoniumhydroxyd 564.
 — essigsäure 217.
 — essigsäureäthylester 217.
Methylphenyl-pyrazolsulfon-
 säure 286.
 — pyrazolyglyoxylsäure 220.
 — pyridazindicarbonsäure
 176.
 — pyridazinoncarbonsäure
 216.
 — pyridazoncarbonsäure 219.
 — pyrimidoneessigsäure 239.
 — pyrimidonpropionsäure
 239.
 — rosindulin 351, 370.
 — trimethoxybenzalpyr-
 azolon 90.

- Methylphenyl-vanillalpyr-
 azolon 71.
 — veratralpyrazolon 71.
 Methyl-propionylpyrazol-
 carbonsäure 223.
 — propylpyrazolcarbonsäure
 124.
 — pseudoharnsäure 497, 498.
 — purpursäure 503.
 — pyrazincarbonensäure 126.
 Methylpyrazol-carbonsäure
 116, 117, 118, 119.
 — carbonsäureäthylester 117,
 120.
 — carbonsäuremethylester
 117.
 — dicarbonensäure 165.
 Methylpyrazoldicarbonsäure-
 äthylestercarboxymethyl-
 ester 165.
 — carboxymethylesteräthyl-
 ester 165.
 — diäthylester 165.
 Methyl-pyrazolintricarbon-
 säuretrimethylester 182.
 — pyrazolonessigsäureäthyl-
 ester 216—217.
 — pyrazolsulfonsäure 286.
 — pyrimidincarbonensäure 126.
 — pyrimidincarbonensäure 220.
 — pyrimidonessigsäureamid
 220.
 — pyruvylaminophenylbenz-
 imidazol 343.
 — rosindulin 349.
 — rubazonsäure 459.
 — salicylalamino-barbitur-
 säureimid 495.
 — salicylalamino-phenylpyr-
 azolon 466.
 — sulfonbenzolzazomethyl-
 phenylpyrazol 549.
 — sulfonmethylphenylbenz-
 zoylpyrazol 33.
 — sulfophenylbenzimidazolin
 vgl. 289.
 — tetrachlormethylimid-
 azolinyllallophansäure-
 chlorid 622.
 Methylthio- s. auch Methyl-
 mercapto-.
 Methylthio-pseudoharnsäure
 84, 497.
 — uramil 84.
 — ureidobarbitursäure 497.
 Methyltolyl-benzimidazyl-
 benzoessäure 148.
 — benzimidazylpropionsäure
 134.
 — chinoxalonicarbonensäure
 231, 232.
 — isorosindulin 373.
 — pyrazolcarbonsäure 119.
 — pyrazoldicarbonensäure 165.
 Methyltolyl-pyrazolidoncar-
 bonsäure 204.
 — pyrazolidoncarbonsäure-
 tolylhydrazid 205.
 — pyrazolondiazoniumhydr-
 oxyd 565.
 — pyrazolsulfonsäure 287.
 Methyl-tricarbäthoxytrime-
 thylenchinoxalin s. Me-
 thyltricarboxytrimethy-
 lenchinoxalin, Triäthyl-
 ester (184).
 — tricarboxytrimethylen-
 chinoxalin, Triäthylester
 184.
 Methyluracil-carbonsäure 254.
 — carbonsäureäthylester 254.
 — essigsäure 261.
 — essigsäureäthylester 262.
 — essigsäuremethylester 262.
 Methyluramil 493, 502.
 Methylureido-barbitursäure
 497, 498.
 — dimethylbarbitursäure 498.
 — dimethylhydantoin 477.
 — hydantoin 476.
 Monoamine 308.
 — Azoderivate 560.
 Monoazoderivate der Stamm-
 kerne 535.
 Monocarbonensäuren, Amino-
 derivate 511.
 — Azoderivate 558.
 Monocarbonensäuren
 $C_n H_{2n} O_2 N_2$ 108.
 $C_n H_{2n-2} O_2 N_2$ 109.
 $C_n H_{2n-4} O_2 N_2$ 115.
 $C_n H_{2n-6} O_2 N_2$ 125.
 $C_n H_{2n-8} O_2 N_2$ 127.
 $C_n H_{2n-10} O_2 N_2$ 129.
 $C_n H_{2n-12} O_2 N_2$ 134.
 $C_n H_{2n-14} O_2 N_2$ 141.
 $C_n H_{2n-16} O_2 N_2$ 142.
 $C_n H_{2n-18} O_2 N_2$ 144.
 $C_n H_{2n-20} O_2 N_2$ 148.
 $C_n H_{2n-22} O_2 N_2$ 150.
 $C_n H_{2n-24} O_2 N_2$ 151.
 $C_n H_{2n-26} O_2 N_2$ 153.
 $C_n H_{2n-28} O_2 N_2$ 155.
 $C_n H_{2n-30} O_2 N_2$ 155.
 $C_n H_{2n-32} O_2 N_2$ 156.
 $C_n H_{2n-38} O_2 N_2$ 156.
 Mono-diazoverbindungen 563.
 — hydrazine 530.
 Monooxoverbindungen,
 Aminoderivate 450.
 — Azoderivate 551.
 — Diazoderivate 564.
 — Hydrazinoderivate 532.
 — Sulfonsäuren 301.
 — Triazenoderivate 568.
 Monooxyverbindungen,
 Aminoderivate 425.
 — Azoderivate 547.
 — Hydrazinoderivate 532.
 Monooxyverbindungen,
 Sulfonsäuren 296.
 Monosulfonsäuren 286.
 — Aminoderivate 523.
 Murexan 492.
 Murexid 499.
 Murexoin 500.
 N.
 Naphth- s. auch Naphtho-.
 Naphthalin-indigotetrasulfon-
 säure 305.
 — indigotrisulfonsäure 305.
 — rot 418.
 Naphthindulin 378.
 Naphtho- s. auch Benzo-
 und Naphth-.
 Naphthochinondiazidsulfon-
 säure vgl. 301.
 Naphthochinoxalin-dicarbon-
 säure 177.
 — diessigsäure 178.
 — diessigsäurediäthylester
 178.
 Naphthoimidazylbenzoessäure
 152.
 Naphthoketopentamethylen-
 azin-carbonsäure 244.
 — carbonsäureäthylester 244.
 Naphtholalloxan 101.
 Naphtho-phenanthrenopyr-
 azinsulfonsäure 292.
 — phenazincarbonensäure 151.
 — phenazinsulfonsäure 291.
 — phenosafranin 406.
 Naphthyl-acetylamilino-di-
 methylpyrazolium-
 hydroxyd 312.
 — aminalloxan 510.
 — aminobenzophenazin-
 hydroxyphenylat 352.
 Naphthylaminodibenzo-phen-
 azim vgl. 473.
 — phenazin 379.
 — phenaziniumhydroxyd 379.
 — phenazonimid vgl. 473.
 Naphthylamino-methylbenzo-
 phenazinhydroxyphenyl-
 lat 374.
 — methylphenazincarbon-
 säurehydroxynaphthylat
 518.
 — methylphenylbenzophen-
 aziniumhydroxyd 374.
 — oxydibenzophenazinium-
 hydroxyd 445.
 — phenylbenzimidazol 337.
 — phenylbenzophenazinium-
 hydroxyd 352.
 Naphthylbenzoylanilino-di-
 methylpyrazoliumhydr-
 oxyd 313.
 — methylpyrazol 313.

- Naphthyl-bisnaphthylamino-methylphenaziniumhydroxyd 402.
 — blau 417.
 — diaminodibenzophenaziniumhydroxyd 417.
 — dibarbiturylamin 501.
 — chlorrosindulin 356.
 Naphthylmethylanilino-dimethylpyrazoliumhydroxyd 312.
 — methylpyrazol 312.
 Naphthyl-methylisorosindulin 374.
 — methylpyrazoldicarbon-säure 165.
 — pyrimidoncarbon-säure 242.
 — pyrimidonelessigsäureäthylester 243.
 — rosindulin 352.
 — rot 416.
 — violett 417.
 Neutral-blau 361.
 — rot 401.
 — violett 394.
 Nitramine 567.
 Nitroacetamino-acetaminophenylbenzophenaziniumhydroxyd 359.
 — acetylrosindulin 359.
 — benzophenazin 358.
 — benzophenazinhydroxymethylat 358.
 — benzophenazinhydroxyphenylat 359.
 — dimethylbenzimidazol 322.
 — methylbenzophenaziniumhydroxyd 358.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 359.
 — rosindulin 359.
 Nitroacetylrosindulin 359.
 Nitroamino-acetaminophenylbenzophenaziniumhydroxyd 359.
 — aminophenylbenzophenaziniumhydroxyd 359.
 — benzophenazinhydroxymethylat 358.
 — benzophenazinhydroxyphenylat 357, 358.
 — dimethylbenzimidazol 322.
 — methylbenzimidazol 320, 322.
 — methylbenzophenaziniumhydroxyd 358.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 357, 358.
 — rosindulin 359.
 Nitroanilin-benzophenazinhydroxyphenylat 351.
 — oxyphenyl-naphthoimidazoldisulfonsäure 299.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 351.
 Nitro-anilinophenyl-naphthoimidazoldisulfonsäure 294.
 — antipyriliminophenyl-essigsäurenitril 458.
 — apoharmincarbon-säure 133.
 Nitrobenzal-amino-antipyrin 455.
 — dimethylphenylpyrazolon 455, 465.
 — indazol 317, 318.
 — isoantipyrin 465.
 — isorosindon 442.
 — methylbromphenylpyrazolon 455.
 — methylphenylbenzimidazol 321.
 — methylphenylpyrazolon 465.
 — oxybenzophenazinhydroxyphenylat 442.
 Nitro-benzalbisdimethylpyrazolcarbon-säureäthylester 178.
 — benzimidazylenbenzoesäure 146.
 Nitrobenzolazo-aminoformyl-oxypyrazolinylessigsäureäthylester 260.
 — diphenylbenzhydrilbarbitursäure 557.
 — diphenylbenzylbarbitursäure 557.
 — methyldiphenylpyrazol 543.
 — methylperimidin 544.
 — methylphenylnitrophenylpyrazol 543.
 — methyltolylpyrazol 539.
 — nitrophenylmethylphenylpyrazol 543.
 — nitrophenyloxy-pyrazolcarbon-säure 251.
 — nitrophenylpyrazoloncarbon-säure 251.
 — oxoaminoformylpyrazolinylessigsäureäthylester 260.
 — oxophenylpyrazolinylessigsäure 259.
 — oxynitrophenylpyrazolcarbon-säure 251.
 — oxyphenylpyrazolylessigsäure 259.
 — oxysulfophenylpyrazolcarbon-säure 251.
 — perimidin 543.
 — phenyloxy-pyrazolinylessigsäure 259.
 — phenyloxy-pyrazolylessigsäure 259.
 — phenylpyrazolonessigsäure 259.
 Nitrobenzolazosulfophenyl-oxypyrazolcarbon-säure 251.
 — pyrazoloncarbon-säure 251.
 Nitrobenzoldiazo-aminooxydihydrobornylenoimidazol 24.
 — campherylsemicarbazid (Pseudoform) 24.
 Nitrobenzyl-mercaptopmethylpyrimidon 14.
 — nitrooxyhydrothymin 54.
 Nitrocyanbenzalaminodimethyl-bromphenylpyrazol 315.
 — phenylpyrazol 315.
 — phenylpyrazolon 458.
 — pyrazol 314.
 — pyrazolcarbon-säureamid 315.
 Nitrocyanbenzalaminomethyldiphenylpyrazol 327.
 — phenylbromphenylpyrazol 327.
 — phenylpyrazol 327.
 — phenylpyrazolcarbon-säureamid 328.
 Nitrocyan-dihydroharmalin 192.
 Nitrodimethoxy-carboxybenzylmethylnitrodimethoxy-carboxyphenylbenzimidazol 200.
 — phenylphthalazon 68.
 — phthalazon 68.
 Nitrodimethyl-aminotrimethylbenzimidazol 324.
 — isoallitursäure 477.
 — tetraoxodimidazolidyl 477.
 — uracilcarbon-säure 256.
 Nitrodioxy-dimethyltetrahydro-pyrimidinincarbon-säure 256.
 — methyltetrahydro-pyrimidinincarbon-säure 256.
 Nitrodioxotetrahydro-pyrimidinincarbon-säure 255.
 — pyrimidylessigsäure 260.
 Nitro-isoallitursäure 477.
 — methylchinazonincarbon-säure 230.
 — methylenhydantoin 478.
 — methylphenylchinazonincarbon-säure 230.
 — methyluracilcarbon-säure 256.
 — opiazon 68.
 Nitrooxy-dioxodimethylhexahydropyrimidin 54.
 — dioxomethylhexahydropyrimidin 54.
 — dioxomethylnitrobenzylhexahydropyrimidin 54.
 — hydrothymin 54.

- Nitrooxy-methoxymethyl-phthalazon 68.
 — methoxyphenylphthalazon 68.
 — methylhydrothymine 54.
 — nitrobenzylhydrothymine 54.
 Nitroperimidylbenzoesäure 152.
 Nitrophenyl-äthoxyäthyl-mercaptodihydropyrimidylidenthioharnstoff 57.
 — aminobenzophenaziniumhydroxyd 349.
 — benzimidazolcarbonsäure 130.
 — cyanmethylbenzophenazin 156.
 — cyanmethylen-dihydrobenzophenazin 156.
 — dimethylacetoxymethylpyrazolon 4.
 — dimethyloxymethylpyrazolon 4.
 — dioxotetrahydropyridazin-carbonsäure vgl. 163, 253.
 Nitrophenylhydrazono-aminoformylpyrazolinyl-essigsäureäthylester 260.
 — oxoaminoformylpyrazolinyl-essigsäureäthylester 260.
 — oxophenylpyrazolinyl-essigsäure 259.
 — phenyloxopyrazolinyl-essigsäure 259.
 Nitrophenyl-indazolcarbonsäure 130.
 — indazolincarbon-säure 128.
 — methylphenylcarboxybenzylpyrazol 150.
 — methylpyrazolcarbonsäure 120.
 — naphthoimidazoldisulfon-säure 294, 295.
 — noropiazonmethyläther 68.
 — opiazon 68.
 — oxonitrophenylhydrazono-pyrazolincarbon-säure 251.
 — phenanthrolincarbon-säure 154, 155.
 — pyrimidoncarbonsäure 236.
 — rosindulin 351.
 Nitro-pyruvinureid 478.
 — rosindulin 349, 358.
 Nitroso- s. auch Isonitroso- und Oximino-.
 Nitroso-äthylanilinomethyl-phenylpyrazol 313.
 — benzylanilinomethyl-phenylpyrazol 314.
 — campherylharnstoff (Pseudoform) 22.
 Nitroso-chinotoxin 40.
 — chinotoxinphenylhydr-azon 40.
 — dimethyluracilcarbon-säurenitriloxyd 255.
 — dioxodimethyltetrahydro-pyrimidincarbon-säure-nitriloxyd 255.
 — indazyllessigsäure 131.
 — isonitrosochinotoxin 77.
 — methylanilinomethyl-phenylpyrazol 313.
 — oxydihydrobornyleno-imidazol 22.
 — propylanilinomethyl-phenylpyrazol 314.
 — pseudoanilopyrin 313.
 Nitro-tetraoxodiimidazolidyl 477.
 — tetraoxodimethyldiimid-azolidyl 477.
 — uracilcarbonsäure 255.
 — uracillessigsäure 260.
 Nomenklatur: Ch (Präfix) 193 Anm.
 — Chld (Präfix) 193 Anm.
 — des (Präfix) 40 Anm.
 — Indigoide 96 Anm.
 Nor-harmolcarbonsäure 193.
 — opiazon 66.
 — opiazonmethyläther 66.
- O.**
- Octylchinoxalylaurinsäure 140.
 Opianindigo 285.
 Opiazon 66.
 Orotsäure 253.
 Orthophosphorsäure- s. Phosphorsäure-.
 Oxalsäurenitriloxyd, dimeres 160.
 Oxalyl-bisthiouramil 502.
 — isoharnstoff vgl. 54.
 Oximino- s. auch Isonitroso- und Nitroso-.
 Oximino-oxomethylphenylpyrazolinylidenbuttersäureäthylester 262.
 — phenyloxomethylpyrazolinylidenbuttersäureäthylester 262.
 Oxoacetaminophenylacetyl-tetrahydrochinoxalin 463.
 Oxoäthyl-dihydropyrimidin-carbonsäure 220.
 — oximinopyrazolinyl-essigsäureäthylester 258.
 — phenylpyrazolcarbonsäure 238.
 Oxamine 450.
 Oxoaminomethyltetrahydro-pyrimidin vgl. 451.
 Oxoamino-phenyltetrahydro-chinoxalincarbon-säure vgl. 522.
 — phenyltetrahydrochin-oxalin 463.
 — tetrahydropyrimidin vgl. 451.
 Oxoantipyryliminodimethyl-phenylpyrazolidin 458.
 Oxobenzal-cyclopenteno-chinoxalincarbon-säure 244.
 — hydrazonopyrazolincarbon-säurebenzalhydrazid 250.
 — pyrazolincarbon-säure 237.
 Oxo-benzimidazolincarbon-säure 225.
 — benziminophenylpyrazolidincarbon-säure 246.
 — benzyldihydropyrimidin-carbonsäure 237.
 — bismethoxyphenyl-dihydropyrazin 78.
 — bromphenylhydrazono-phenylpyrazolincarbon-säure 250.
 Oxocarbonsäuren, Amino-derivate 521.
 — Azoderivate 559.
 — Diazoderivate 566.
 — Hydrazinoderivate 534.
 Oxocarbonsäuren
 — $C_n H_{2n-2} O_3 N_2$ 204.
 — $C_n H_{2n-4} O_3 N_2$ 205.
 — $C_n H_{2n-4} O_4 N_2$ 245.
 — $C_n H_{2n-4} O_5 N_2$ 264.
 — $C_n H_{2n-6} O_3 N_2$ 218.
 — $C_n H_{2n-6} O_4 N_2$ 248.
 — $C_n H_{2n-6} O_5 N_2$ 264.
 — $C_n H_{2n-6} O_6 N_2$ 270.
 — $C_n H_{2n-8} O_3 N_2$ 224.
 — $C_n H_{2n-8} O_4 N_2$ 262.
 — $C_n H_{2n-8} O_5 N_2$ 268.
 — $C_n H_{2n-8} O_6 N_2$ 271.
 — $C_n H_{2n-10} O_3 N_2$ 225.
 — $C_n H_{2n-10} O_7 N_2$ 274.
 — $C_n H_{2n-12} O_3 N_2$ 226.
 — $C_n H_{2n-12} O_4 N_2$ 263.
 — $C_n H_{2n-12} O_5 N_2$ 269.
 — $C_n H_{2n-12} O_6 N_2$ 271.
 — $C_n H_{2n-14} O_3 N_2$ 235.
 — $C_n H_{2n-14} O_4 N_2$ 263.
 — $C_n H_{2n-14} O_5 N_2$ 269.
 — $C_n H_{2n-16} O_3 N_2$ 240.
 — $C_n H_{2n-16} O_5 N_2$ 270.
 — $C_n H_{2n-16} O_6 N_2$ 272.
 — $C_n H_{2n-18} O_3 N_2$ 241.
 — $C_n H_{2n-18} O_5 N_2$ 270.
 — $C_n H_{2n-18} O_6 N_2$ 273.
 — $C_n H_{2n-20} O_3 N_2$ 242.
 — $C_n H_{2n-20} O_6 N_2$ 273.
 — $C_n H_{2n-20} O_8 N_2$ 274.
 — $C_n H_{2n-22} O_3 N_2$ 244.
 — $C_n H_{2n-24} O_4 N_2$ 264.

- Oxocarbonsäuren**
 $C_nH_{2n-28}O_3N_2$ 244.
 $C_nH_{2n-26}O_6N_2$ 273.
 $C_nH_{2n-32}O_3N_2$ 245.
Oxocarboxymethoxyphenyl-
 hydrazonocarboxymethoxyphenylpyrazolincarbonsäure 251.
Oxocarboxyphenylhydrazono-
 pyrazolin-carbonsäure 249.
 — carbonsäureäthylester 249.
Oxo-carboxypiperidylchinoxalylpropan 241.
 — cyaniminodiaminotetrahydropyrimidin 482.
Oxocyclopenteno-benzochinoxalincarbon-
 säure 244.
 — benzochinoxalincarbonsäureäthylester 244.
 — chinoxalincarbonsäure 240.
Oxodihäthyl-dihydropyrimidincarbon-
 säure 223.
 — pyrazolcarbon säure 223.
Oxodichlorphenylhydrazono-
 dichlorphenylpyrazolincarbon säure 250.
Oxodihydro-benzochinoxalincarbon-
 säure 241.
 — benzonaphthylridincarbon säure 242.
 — chinazolincarbon säure 227, 228.
 — chinoxalincarbon säure 228.
 — chinoxalylbenzoesäure 243.
 — chinoxalylessigsäureäthylester 231.
 — cinnolincarbon säure vgl. 226.
 — cyclopentenopyrazincarbon säure 224.
 — naphthylridincarbon säure 191.
 — phthalazincarbon säure 226.
 — pyridazincarbon säure 218.
 — pyrimidylthioglykolsäure 9.
Oxodimethyl-oxybenzyl-
 dihydropyrimidin 36.
 — phenylpyrazolinyloxomethylphenylpyrazolinyldenhydrazin vgl. 532.
 — tetrahydropyrimidincarbon säureäthylester 218.
Oxodiphenyl-dihydropyrimidincarbon-
 säure 244.
 — pyrazolinyldenaminodiphenylpyrazolon 467.
 — tetrahydropyrimidincarbon säureäthylester 243.
Oxo-hexyldihydropyrimidincarbon-
 säure 224.
 — hydrazidipinsäureäthylester 264.
Oxohydrazine 532.
Oxo-hydrazonopyrazolincarbon-
 säurehydrazid 249.
 — hydroxylaminophenyltetrahydrochinazolincarbon säure vgl. 529.
 — imidazolindicarbon säure diäthylester 266.
Oxoiminoamino-benzalaminotetrahydropyrimidin vgl. 483.
 — salicylaminomethyltetrahydropyrimidin vgl. 483.
 — succinaminotetrahydropyrimidin 484.
 — ureidoimidazolidin vgl. 478.
Oxoimino-diaminotetrahydropyrimidin 481.
 — methylaminophenyltetrahydropyrimidin 490.
 — methyltetrahydropyrimidylessigsäure 261.
 — phenylpyrazolidincarbon säure 245.
 — sulfophenylpyrazolidincarbon säure 246.
Oxoiminotetrahydro-pyridazincarbon-
 säureäthylester 253.
 — pyrimidincarbon säure 254, 256.
 — pyrimidincarbon säureäthylester 254, 257.
 — pyrimidincarbon säureamid 257.
 — pyrimidylessigsäureamid 261.
Oxoisoantipyryliminodimethylphenylpyrazolidin 467.
Oxoisopropylphenyldihydropyrimidincarbon säure 239.
 — pyrimidylessigsäureäthylester 240.
Oxomethyl-äthylxybenzyl-
 dihydropyrimidin 37.
 — äthylpyrazolcarbon säure 220.
 — äthylpyrazolindicarbon säuredimethylester 267.
 — benzalicyclopentenochinoxalincarbon säure 245.
 — bromphenylpyrazolinylauramin 458.
 — bromphenylpyrazolinyldenaminomethylbromphenylpyrazolon 459.
 — bromphenylpyrazolinyiminobuttersäureäthylester 457.
 — carboxybenzylpyrazolin 234.
Oxomethyl-cyclopentenchinoxalincarbon säure 241.
 — dihydrochinazolincarbon säure 230, 231.
 — dihydrochinoxalincarbon säure 231, 232.
Oxomethyldihydrochinoxalylbenzoesäure 243.
 — essigsäureäthylester 233.
 — isovaleriansäure 235.
Oxomethyldihydropyrimidincarbon säure 220.
Oxomethyldihydropyrimidylessigsäureamid 220.
 — thioglykolsäure 15.
Oxomethyl-imidazolincarbon säureäthylester 216.
 — imidazolinylpentandincarbon säure 268.
 — iminomethyltetrahydropyrimidincarbon säure 261.
 — isopropylphenyltetrahydropyrimidincarbon säureäthylester 235.
 — nitrophenyltetrahydropyrimidincarbon säureäthylester 234.
 — oxybenzylidihydropyrimidin 35.
Oxomethyloxyphenyl-dihydrochinoxalin 44.
 — dihydropyrimidin 32.
 — tetrahydropyrimidincarbon säureäthylester 280.
Oxomethylxystryldihydropyrimidin 37.
Oxomethylphenyl-dihydropyrimidylessigsäure 239.
 — dihydropyrimidylpropionsäure 239.
 — hexahydropyrimidincarbon säureäthylester 226.
 — pyrazolinylerotonsäureäthylester 222.
Oxomethylphenylpyrazolinyldenaminodimethylphenylpyrazolon 459.
 — aminomethylphenylpyrazolon 459, 467.
 — buttersäureäthylester 222.
Oxomethyl-phenyltetrahydropyrimidincarbon säureäthylester 233.
 — propylpyrazolcarbon säure 223.
Oxomethylpyrazolinyl-croton säure 221.
 — essigsäureäthylester 216 bis 217.
Oxomethylpyrazolinyldenaminomethylpyrazolon 458.
 — buttersäure 221.

- Oxomethylstyryltetrahydro-
pyrimidincarbonsäure-
äthylester 239.
- Oxomethyltetrahydro-benzo-
chinoxalincarbonsäure
241.
- benzochinoxalinsulfon-
säure 301.
- chinoxalincarbonsäure-
methylanilid 225.
- pyrimidincarbonsäure-
äthylester 216.
- Oxonaphthylidihydro-pyr-
imidincarbonsäure 242.
- pyrimidylessigsäureäthyl-
ester 243.
- Oxonitrophenylhydrazono-
nitrophenylpyrazolin-
carbonsäure 251.
- phenylpyrazolinylessig-
säure 259.
- sulfophenylpyrazolin-
carbonsäure 251.
- Oxooximinophenylimidazolin-
carbonsäure-anilid 252.
- anilidoxyd 252.
- Oxooximino-phenylpyrazolin-
carbonsäure 250.
- pyrazolincarbonsäure 248.
- Oxooximinopyrazolincarbon-
säure-äthylester 249.
- methylester 249.
- Oxooximinopyrazolinylessig-
säure-äthylester 258.
- anilid 259.
- azid 259.
- Oxo-oximinovinylpiperidyl-
methoxychinolylpropan
77.
- oxyisopropylphenyldihy-
dropyrimidin 36.
- oxymethylphenyldihydro-
chinoxalin 44.
- Oxoxyphenyldihydro-chino-
xalin 41.
- pyridazin 31.
- Oxophenyl-äthylpyrazolcar-
bonsäure 238.
- dihydroypyrimidincarbon-
säure 236.
- dihydroypyrimidylessig-
säure 238.
- dihydroypyrimidylessig-
säureamid 237—238.
- hexahydroypyrimidincar-
bonsäureäthylester 269.
- hydrazinophenyltetra-
hydrochinazolincarbon-
säure vgl. 534.
- Oxophenylhydrazono-benzol-
azophenylpyrazolin 556.
- phenylhexahydroindazol-
carbonsäureäthylester
263.
- phenylpyrazolin 548.
- Oxophenylhydrazono-phenyl-
pyrazolincarbonsäure
250, 559.
- phenylpyrazolincarbon-
säureäthylester 251.
- pyrazolincarbonsäure 248.
- pyrazolincarbonsäure-
äthylester 249.
- pyrazolincarbonsäure-
methylester 249.
- Oxophenyl-nitrophenyltetra-
hydropyrimidincarbon-
säureäthylester 243.
- oxybenzylidihydro-pyr-
imidin 46.
- pyrazolinylidenamino-
phenylpyrazolon 467.
- Oxophenyltetrahydro-inda-
zolinylessigsäuremethyle-
ster 240.
- pyridazincarbonsäure 232.
- pyrimidincarbonsäure-
äthylester 269.
- pyrimidincarbonsäure-
diäthylester 269.
- Oxopyrazolin-carbonsäure
205, 208.
- dicarbonsäure vgl. 266.
- dicarbonsäuredimethyl-
ester 201.
- Oxopyrazolinylessigsäure 214;
Derivate 213, 214.
- Oxo-sulfonsäuren 301.
- sulfophenylhydrazono-
sulfophenylpyrazolin-
carbonsäure 252.
- Oxotetrahydro-benzochinox-
alincarbonsäure 241.
- benzochinoxalindisulfon-
säure 301.
- pyrazinylbenzoesäure 232.
- pyridazincarbonsäure 212.
- Oxothionaminoformamino-
methyltetrahydro-pyr-
imidin 486.
- tetrahydroypyrimidin 487.
- Oxothion-aminotetrahydro-
pyrimidin vgl. 481.
- bismethoxyphenylimid-
azolidin 92.
- diaminomethyltetrahydro-
pyrimidin 486.
- diaminotetrahydro-pyr-
imidin 486.
- Oxotolyl-dihydroypyrimidin-
carbonsäure 237.
- dihydroypyrimidylessig-
säure 238.
- hydrazonopyrazolinyl-
essigsäureäthylester 258.
- Oxo-trimethoxybenzylidihy-
drochinoxalin 93.
- ureidodimethyltetrahydro-
pyrimidin 461.
- Oxoverbindungen s.
Monooxoverbindungen,
Dioxoverbindungen usw.
- Oxyacetamino-benzolazo-
methylnaphthoimidazol
561.
- benzophenazin 437.
- benzophenazinhydroxy-
phenylat 437, 439, 440,
442, 443.
- methylnaphthoimidazol
331.
- phenazin 431.
- phenazinhydroxyphenylat
433.
- Oxyacetaminophenyl-benzo-
phenaziniumhydroxyd
437, 439, 440, 442, 443.
- chinazolin 471.
- chinoxalin 471.
- phenaziniumhydroxyd 433.
- Oxyacetaminotriphenyl-
dihydrochinoxalin 376.
- Oxyacetyl-hydantoin 89.
- phenylacetylin diazen 79.
- Oxyäthoxy-äthylmercapto-
pyrimidin 55.
- aminophenazinhydroxy-
phenylat 449.
- aminophenylbarbitursäure
510.
- aminophenylchinoxalin
506.
- aminophenylphenazinium-
hydroxyd 449.
- aminopyrimidin 60, 63.
- anilinopyrimidin 60.
- chinoxalylessigsäureäthyl-
ester 279.
- methylmercaptopyrimidin
55.
- methylpyrimidin 15.
- nitrophenylchinoxalin 41.
- oxyphenylchinoxalin 76.
- phenacylbarbitursäure 104.
- phenylchinoxalin 41.
- phenylpyrimidincarbon-
säure 280.
- thionmethylidihydro-
pyrimidin 61.
- Oxyäthyl-aminomethyl-
phenylbarbitursäure 510.
- aminophenylbarbitursäure
509.
- benzylaminophenyl-
barbitursäure 509.
- Oxy-äthylidenoxanilid 51.
- äthylimidazol 187 Anm.
- Oxyäthylmercapto-äthyl-
pyrimidin 18.
- aminopyrimidin 62, 63.
- benzalaminopyrimidin 505.
- benzaminopyrimidin 62.
- benzylmercaptopyrimidin
58.

- Oxyäthylmercapto-carb-
äthoxyaminopyrimidin
62.
— carboxyaminopyrimidin
62.
— dimethylpyrimidin 19.
Oxyäthylmercaptomethyl-
benzylpyrimidin 36.
— pyrimidin 15, 16.
— pyrimidincarbonsäure 277.
— pyrimidylessigsäure 278.
Oxyäthylmercapto-phenyl-
pyrimidin 32.
— phthalimidopyrimidin 505.
— pyrimidin 8.
— pyrimidincarbonsäure 275.
— pyrimidylessigsäure 276,
277.
Oxyäthyl-pyrimidincarbon-
säure 220.
— pyrimidon vgl. 18.
Oxyamine 425.
— Azoderivate 562.
Oxyaminoäthoxyphenyl-
barbitursäure 510.
Oxyaminoäthyl-benzophen-
aziniumhydroxyd 441.
— methylphenaziniumhydr-
oxyd 434.
— phenaziniumhydroxyd 432.
Oxyaminoanilino-amino-
phenylnaphthoimidazol-
sulfonsäure 527.
— dihydrobenzophenazin 436.
— phenylnaphthoimidazol-
sulfonsäure 298.
Oxyamino-aposafranon 448.
— benzalanthraniilsäure, Lac-
tam vgl. 42.
— benzolazomethylnaphtho-
imidazol 561.
— benzophenazin 437, 440,
443.
Oxyaminobenzophenazin-
hydroxyäthylat 441.
— hydroxyphenylat 437, 438,
439, 440, 441, 442, 443.
Oxyamino-chinazolin 464.
— chinolin 436.
— chinoxalincarbonsäure-
ureid 522.
— dibenzophenazinhydroxy-
phenylat 444.
— dihydrobornylenoimid-
azon 22.
Oxyaminodimethyl-äthyl-
phenaziniumhydroxyd
435.
— benzimidazol 325.
— chinazolin 468.
— phenazinhydroxyäthylat
435.
— phenaziniumhydroxyd 434.
Oxyamino-diphenylamino-
phenyldihydrochinoxalin
376.
— indolochinolin 436.
— methoxyphenylbarbitur-
säure 510.
Oxyaminomethyl-amino-
phenylpyrimidin 490.
— benzophenazin 443, 444.
— benzylphenaziniumhydr-
oxyd 435.
— chinazolin 467.
— naphthoimidazol 330.
— naphthophenazin 443.
— phenazin 434.
Oxyaminomethylphenazin-
carbonsäurehydroxy-
äthylat 521.
— disulfonsäure 526.
— hydroxyäthylat 434.
— hydroxybenzylat 435.
— hydroxymethylat 434.
— sulfonsäurehydroxyäthylat
526.
Oxyaminomethyl-phenyl-
barbitursäure 510.
— phenylpyrazol vgl. 425,
426.
— phenylpyrazolbiscarbon-
säuremethylester 426.
— pyrimidylessigsäure 261.
Oxyamino-naphthophenazin
437, 440, 443.
— naphthylbarbitursäure 510.
— naphthyldibenzophen-
aziniumhydroxyd 445.
— phenazin 430, 432.
Oxyaminophenazin-carbon-
säure 520.
— hydroxyäthylat 432.
— hydroxyphenylat 430, 431,
432, 433.
— sulfonsäure 526.
Oxyaminophenyl-aminoben-
zylnaphthoimidazolsul-
fonsäure 527.
— barbitursäure 508.
— benzimidazol vgl. 338.
— benzimidazolenin vgl. 434.
— benzophenaziniumhydr-
oxyd 437, 438, 439, 440,
441, 442, 443.
— chinazolin 471.
— chinoxalin 471.
— dibenzophenaziniumhydr-
oxyd 444.
— naphthoimidazoldisulfon-
säure 528.
— naphthoimidazolsulfon-
säure 527, 528.
— phenaziniumhydroxyd 430,
431, 432, 433.
— pyrazol vgl. 425, 429.
— pyrazolon 505.
— pyridazin 430.
Oxyaminopyrimidin-carbon-
säure 254, 256.
— carbonsäureäthylester 254.
Oxyamino-pyrimidon vgl. 505.
— pyrimidylessigsäureamid
261.
— tolylbenzophenazinium-
hydroxyd 442.
— triphenyldihydrochinoxa-
lin 375.
Oxyanilino-aminophenyl-
naphthoimidazolsulfon-
säure 526, 527.
— aposafranon 449.
— benzophenazin 437.
— benzophenazinhydroxy-
phenylat 441, 442, 443.
— dibenzophenazinhydroxy-
phenylat 445.
— dihydrobenzophenazin 436.
— formylprolin, Lactam 65.
— phenazinhydroxyphenylat
431, 433.
Oxyanilinophenyl-barbitur-
säure 509.
— benzophenaziniumhydr-
oxyd 441, 442, 443.
— dibenzophenaziniumhydr-
oxyd 445.
— phenaziniumhydroxyd 431,
433.
Oxy-anisoldiazoaminodi-
hydrobornylenoimidazo-
lon 25.
— aposafranin 431.
— aposafranonchinon 92.
— azbdiacetyldiphenylmethan
79.
Oxyazodiphenylmetban-di-
carbonsäure 202.
— dicarbonsäurediäthylester
202.
Oxybarbitursäure 85.
Oxybenzal- s. auch Salicylal.
Oxybenzalamino-benzophen-
azinhydroxyphenylat 442.
— chindolin 436.
— phenylbenzophenazinium-
hydroxyd 442.
— pyrimidin 462.
Oxy-benzalbarbitursäure 90.
— benzaminomethylnaphtho-
imidazol 331.
— benzochinoxalincarbon-
säure 241.
Oxybenzolazomethyl-brom-
phenylpyrazol 552.
— phenylpyrazol 552.
— tolylpyrazol 553.
Oxybenzolazophenyl-pyrazol
548.
— pyrazolcarbonsäure 250,
559.
— pyrazolcarbonsäureäthyl-
ester 251.

- Oxybenzolazopyrazol-carbonsäure 248.
 — carbonsäureäthylester 249.
 — carbonsäuremethylester 249.
 Oxybenzoldiazoaminodihydrobornylenoimidazol 24.
 Oxybenzo-naphthyridincarbonsäure 242.
 — phenazinyläthylamino-benzophenazinyläther 438.
 — phenazinyllaminobenzo-phenazinyläther 437.
 — phenazon vgl. 47.
 Oxybenzoylenindazol 45.
 — benzoyloxyphenylpyridazin 31.
 Oxybenzyl-aminophenylbarbitursäure 509.
 — antipyrin 30.
 — diazomethancarbonsäureäthylester 190.
 — hydantoin 69, 70.
 — hydantoinessigsäure 70.
 Oxybenzyliden- s. Oxybenzal- und Salicylal.
 Oxybenzylmercapto-amino-pyrimidin 61.
 — methylbenzylpyrimidin 36.
 — pyrimidin 9.
 Oxybenzylpyrimidincarbon-säure 237.
 Oxybis-benzolazophenylpyrazol 556.
 — dimethylaminophenylbarbitursäure 510.
 — methoxyphenylpyrazin 78.
 Oxybrom-äthoxyphenacyl-barbitursäure 104.
 — äthoxyphenylpyridazin 31.
 — aminophenylchinoxalin 472.
 — benzoldiazoaminodihydrobornylenoimidazol 24.
 — methoxyphenylpyridazin 31.
 — phenacylbarbitursäure 100.
 — phenylbornylenopyrazolin-carbonsäure 190.
 Oxycarbäthoxyphenylindiazencarbon-säureäthylester 202.
 Oxycarbonsäuren, Aminoderivate 520.
 — Azoderivate 559.
 — Hydrazinoderivate 534.
 — Sulfonsäuren 307.
 Oxycarbonsäuren
 $C_nH_{2n-2}O_3N_2$ 185.
 $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ 186.
 $C_nH_{2n-6}O_3N_2$ 188.
 $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ 196.
 $C_nH_{2n-6}O_5N_2$ 201.
 Oxycarbonsäuren
 $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ 190.
 $C_nH_{2n-10}O_6N_2$ 203.
 $C_nH_{2n-10}O_7N_2$ 203.
 $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ 191.
 $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ 197.
 $C_nH_{2n-14}O_3N_2$ 192.
 $C_nH_{2n-14}O_4N_2$ 197.
 $C_nH_{2n-14}O_5N_2$ 201.
 $C_nH_{2n-16}O_3N_2$ 192.
 $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ 198.
 $C_nH_{2n-18}O_3N_2$ 195.
 $C_nH_{2n-18}O_4N_2$ 199.
 $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ 195.
 $C_nH_{2n-20}O_5N_2$ 202.
 $C_nH_{2n-20}O_6N_2$ 203.
 $C_nH_{2n-22}O_3N_2$ 195.
 $C_nH_{2n-22}O_4N_2$ 200.
 $C_nH_{2n-24}O_3N_2$ 196.
 $C_nH_{2n-24}O_4N_2$ 201.
 $C_nH_{2n-26}O_3N_2$ 196.
 Oxycarboxyanilin-benzo-phenazinhydroxyphenylat 365.
 — dibenzophenazinhydroxyphenylat 381.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 365.
 — phenyldibenzophenaziniumhydroxyd 381.
 Oxycarboxymethylmercapto-methylpyrimidin 15.
 — methylpyrimidon 62.
 — pyrimidin 9.
 Oxycarboxy-phenacylbarbitursäure, Derivate 285.
 — phenylindiazencarbon-säure 202.
 — phenylnaphthoimidazolsulfonsäure 307.
 Oxy-chinacridon 80.
 — chinazolincarbon-säure 227, 228.
 — chinazon vgl. 28.
 — chinondiazid vgl. 25.
 — chinoxalincarbon-säure 228.
 — chinoxalylbzenoesäure 243.
 — chinoxalylessigsäureäthylester 231.
 — chloraminophenylbarbitursäure 509.
 — chlorbenzoldiazoaminodihydrobornylenoimidazol 24.
 — chlordiäthylaminophenylbarbitursäure 509.
 — chlordimethylaminophenylbarbitursäure 509.
 — cinnolincarbon-säure 191.
 — cyclopentadienochinoxalincarbon-säure 240.
 — diacetylazodiphenylmethan 79.
 — diäthoxydioxomethylhexahydropyrimidin 88.
 Oxydiäthoxymethylhydro-uracil 88.
 Oxydiäthyl-aminophenylbarbitursäure 509.
 — pyrazolon vgl. 6.
 — pyrimidincarbon-säure 223.
 Oxydiamino-benzalaminopyrimidin 495.
 — cyanaminopyrimidin 482.
 — methylpyrimidon vgl. 505, 506.
 — succinaminopyrimidin 484.
 Oxydiäzopropionsäureäthylester 185.
 Oxydibenzo-phenanthrolinchinon 80.
 — phenazon vgl. 47.
 Oxydihydrobenzochinoxalincarbon-säure 241.
 — disulfonsäure 301.
 Oxydihydrobornylenoimidazol 20.
 Oxydihydrodianthrachinonopyrazin 102.
 — pyrazinsulfonsäure 306.
 Oxydimethoxydiaminophenazin 450.
 Oxydimethyl-acetylhydantoin 89.
 — äthoxyphenylpyrimidin 36.
 Oxydimethylamino-benzo-phenazinhydroxyphenylat 438.
 — phenazinhydroxyphenylat 433.
 Oxydimethylaminophenylbarbitursäure 508.
 — benzophenaziniumhydroxyd 438.
 — phenaziniumhydroxyd 433.
 — pyrimidin 469.
 Oxydimethyl-diphenylacetyltetrahydroindazol 38.
 — hydantoin 50.
 — hydantoincarbon-säuremethylamid 282.
 — imidazol vgl. 5.
 — oxybenzylpyrimidin 36.
 — phenylacetyltetrahydroindazol 38.
 — pyrimidon vgl. 19.
 — tetrahydroindazolincarbon-säureäthylester 279.
 Oxydinitrophenylmercapto-methylpyrimidin 14.
 Oxydioxo-acetylimidazolidin 89.
 — äthylidiphenylimidazolidin 54.
 — äthyltetrahydropyrimidin vgl. 65.
 — dihydrodinaphthophenazin vgl. 82.

- Oxydioxo-diindoliny** 78.
 — dimethylacetylimidazolinidin 89.
 — dimethylimidazolidin 50.
 — dimethylimidazolidin-carbonsäuremethylamid 282.
 — hexahydrodinaphthophenazin vgl. 81.
 — hexahydropyrimidin 50.
 — imidazolidin 50.
 — imidazolidincarbonsäure vgl. 281.
 — imidazolin vgl. 54.
Oxydioxomethyl-diphenyl-imidazolidin 51.
 — hexahydropyrimidin 53.
 — imidazolidincarbonsäuremethylamid 281.
 — imidazolidincarbonsäuremethylureid 282.
 — phenylimidazolidin 69.
 — tetrahydropyrimidin vgl. 65.
Oxydioxo-oximinohexahydro-pyrimidin 84.
 — phenylimidazolidin 69.
Oxydioxotetrahydro-chino-linacridin 80.
 — chinoxalin 68.
 — dinaphthophenazin vgl. 81.
 — phthalazin 68.
Oxydioxophenylbarbitursäure 103.
Oxydiphenyl-acetonylbarbi-tursäure 102.
 — imidazolon vgl. 42.
 — pyrazolidon 27.
 — pyrimidincarbonsäure 244.
Oxy-diphthalylidihydro-phenazin 102.
 — hexylpyrimidincarbonsäure 224.
 — hydantoin 50.
 — hydantoincarbonäure vgl. 281.
Oxyhydrazine 532.
Oxy-hydrothymin 53.
 — hydouracil 50.
 — imidazylpropionsäure 187.
 — iminooximinoamino-dihydropyrimidin vgl. 507.
 — indanthren 102.
 — isoamylmercaptopyrimidin 8.
 — isobutylmercaptopyrimidin 8.
Oxyisopropylphenyl-pyr-imidincarbonäure 239.
 — pyrimidon 36.
 — pyrimidylessigsäureäthylester 240.
Oxylepidylchinuclidin-carbonäure 193.
- Oxylophin** 377.
Oxymercapto-aminoform-aminopyrimidin 487.
 — benzylmercaptopyrimidin 61.
 — diaminopyrimidin 486.
 — dioxodiindoliny 95.
Oxymethoxyamino-phenazin-hydroxyphenylat 448.
 — phenylbarbitursäure 510.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 448.
 — phenylphthalazon 508.
 — pyrimidin 62.
Oxymethoxybenzal- s. Vanillal-.
Oxymethoxy-benzylphthal-azon 67.
 — indiazonoxim 66.
 — lepidylchinuclidincarbonäure 198.
 — methyläthylpyrimidin 19.
 — methylaminophenylbarbitursäure 511.
 — methylphthalazon 67.
 — methylpyrimidin 15.
 — phenacylbarbitursäure 103.
 — phenyldialursäure 103.
 — phthalazon 66.
Oxymethylacetoxybenzyl-pyrimidin 35.
Oxymethyläthoxyphenyl-benzylpyrimidin 46.
 — pyrimidin 32, 33.
Oxymethyläthyl-äthoxy-phenylpyrimidin 37.
 — aminophenylpyrimidin 470.
 — dibrommethylimidazylbittersäure 188.
 — methyldibromimidazylbittersäure 188.
 — methylimidazylbittersäure 188.
 — oxybenzylpyrimidin 37.
 — pyrimidon vgl. 19.
Oxymethylamino-methoxy-phenylbarbitursäure 511.
 — methylpyrimidincarbonäure 261.
 — phenylbarbitursäure 508.
 — phenylbenzimidazol 343.
 — phenylchinoxalin 472.
 — phenylpyrimidin 468, 469.
Oxymethylanilino-benzo-phenazinhydroxyphenylat 438.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 438.
 — pyrimidin 462.
Oxymethyl-benzophenazin-disulfonsäure 299.
 — benzoyloxybenzylpyrimidin 35.
- Oxymethyl-benzylamino-**phenylbarbitursäure 509.
 — benzylpyrimidon vgl. 36.
 — bromaminophenylchinoxalin 472.
 — chinazolincarbonäure 230, 231.
 — chinoxalincarbonäure 231, 232.
Oxymethylchinoxalyl-benzo-säure 243.
 — essigsäureäthylester 233.
 — isovaleriansäure 235.
Oxymethyl-diäthylpyrimidon 19.
 — diazomethancarbonäureäthylester 185.
 — diphenylpyrazolidon 27.
 — hydantoincarbonäuremethylamid 281.
 — hydantoincarbonäuremethylureid 282.
 — hydouracil 53.
Oxymethylmercapto-amino-pyrimidin 63.
 — diaminopyrimidin vgl. 446.
 — methyläthylpyrimidin 19.
 — methylpyrimidin 14, 15, 16.
 — methylpyrimidincarbonäure 277.
 — methylpyrimidylessigsäure 278.
 — phenylpyrimidin 32.
 — pyrimidin 7, 8.
 — pyrimidincarbonäure 275.
Oxymethyl-methoxyphenyl-pyrimidin 33.
 — naphthoimidazolsulfonsäure 297.
 — nitrophenyltetrahydroindazolincarbonäureäthylester 281.
 — oxybenzylpyrimidin 35.
 — oxyisopropylpyrimidin 19.
 — oxyphenylchinoxalin 44.
 — oxyphenylpyrimidin 32.
 — oxystyrylpyrimidin 37.
 — phenazinsulfonsäure 297.
Oxymethylphenyl-benzoyl-pyrazol vgl. 33.
 — chinoxalon 44.
 — dialursäure 100.
 — hydantoin 52, 69.
 — pyrimidylessigsäure 239.
 — pyrimidylpropionsäure 239.
 — tetrahydroindazolincarbonäureäthylester 280.
Oxymethyl-pyrazincarbon-säure 189.
 — pyrimidincarbonäure 220.
 — pyrimidon vgl. 14, 15, 16.

- Oxymethyl-pyrimidoncarbonsäure vgl. 277.
 — pyrimidonessigsäure vgl. 278.
 — pyrimidylessigsäureamid 220.
 — pyrimidylthioglykolsäure 15.
 — tetrahydroindazon-carbonsäureäthylester 278.
 Oxynaphthalinazooxynaphthalinazo-benzyloxy-naphthalinazophenylbenzimidazol 546.
 — phenyloxynaphthalinazo-benzylbenzimidazol 546.
 Oxynaphthyl-dialursäure 101.
 — pyrimidincarbonsäure 242.
 — pyrimidylessigsäureäthylester 243.
 Oxynaphthyridincarbonsäure 191.
 Oxynitrobenzalamino-benzophenazinhydroxyphenylat 442.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 442.
 Oxynitro-benzoldiazoamino-dihydrobornylenoimidazol 24.
 — benzylmercaptomethylpyrimidin 14.
 — phenylnaphthoimidazolsulfonsäure 298.
 — phenylpyrimidincarbonsäure 236.
 Oxynorharmancarbonsäure 193.
 Oxyoxoäthyl-dihdropyrimidin vgl. 18.
 — diindolinylden 46.
 Oxyoxoamine 504.
 Oxyoxobenzylidiindolinylden 48.
 Oxyoxocarbonsäuren
 $C_nH_{2n-4}O_5N_2$ 281.
 — $C_nH_{2n-4}O_7N_2$ 284.
 — $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ 275.
 — $C_nH_{2n-6}O_5N_2$ 282.
 — $C_nH_{2n-8}O_6N_2$ 283.
 — $C_nH_{2n-10}O_4N_2$ 279.
 — $C_nH_{2n-10}O_5N_2$ 283.
 — $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ 279.
 — $C_nH_{2n-12}O_6N_2$ 283.
 — $C_nH_{2n-14}O_4N_2$ 280.
 — $C_nH_{2n-16}O_7N_2$ 285.
 — $C_nH_{2n-18}O_4N_2$ 281.
 — $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ 281.
 — $C_nH_{2n-20}O_5N_2$ 283.
 — $C_nH_{2n-26}O_{10}N_2$ 285.
 Oxyoxodiäthylpyrazolin vgl. 6.
 Oxyoxodihydro-benzophenazin vgl. 47.
 — bornylenoimidazolin 20.
 Oxyoxodihydro-chinazolin vgl. 28.
 — dibenzophenazin vgl. 47.
 — phenazin vgl. 38.
 — pyrimidin vgl. 7, 8.
 — pyrimidincarbonsäure vgl. 275.
 — pyrimidylessigsäure vgl. 276, 277.
 Oxyoxo-diiminotetrahydrodianthryl 48, 49.
 — dimethyldihdropyrimidin vgl. 19.
 — dimethylimidazolin vgl. 5.
 — dimethyltetrahydroindazolincarbonsäureäthylester 279.
 — diphenylimidazolin vgl. 42.
 — hexahdropyrimidin 2.
 — isomylidiindolinylden 47.
 — isobutyldiindolinylden 47.
 Oxyoxomethyl-äthylidihdropyrimidin vgl. 19.
 — benzylidihdropyrimidin vgl. 36.
 — diäthylidihdropyrimidin 19.
 — dihydropyrimidin vgl. 14, 15, 16.
 — dihydropyrimidincarbonsäure vgl. 277.
 — dihydropyrimidylessigsäure vgl. 278.
 — dihydropyrimidylthioglykolsäure 62.
 — diindolinylden 46.
 — isopropylidihdropyrimidin 19.
 — phenyltetrahydroindazolincarbonsäureäthylester 280.
 — tetrahydrobenzochinoxalin 37.
 — tetrahydroindazolin-carbonsäureäthylester 278.
 Oxyoxophenyl-dihdropyrimidin vgl. 32.
 — diindolinylden 48.
 — hexahdropyrimidindicarbonsäurediäthylester 283—284.
 — tetrahydrochinazolin-carbonsäure vgl. 279.
 Oxyoxo-propyldiindolinylden 47.
 — pyrazolin vgl. 2.
 Oxyoxosulfonsäuren 305.
 Oxyoxotetrahydro-benzochinoxalin 37.
 — benzophenazin vgl. 46.
 — naphthopyrazin 37.
 — pyrazin vgl. 2.
 Oxyoxotolyldiindolinylden 48.
 Oxyoxoverbindungen.
 Aminoderivate 504.
 — Azoderivate 558.
 — Sulfonsäuren 305.
 Oxyoxoverbindungen
 $C_nH_{2n}O_2N_2$ 1.
 — $C_nH_{2n}O_3N_2$ 49.
 — $C_nH_{2n-2}O_2N_2$ 2.
 — $C_nH_{2n-2}O_3N_2$ 50.
 — $C_nH_{2n-2}O_4N_2$ 82.
 — $C_nH_{2n-2}O_5N_2$ 98.
 — $C_nH_{2n-2}O_6N_2$ 103.
 — $C_nH_{2n-4}O_2N_2$ 6.
 — $C_nH_{2n-4}O_3N_2$ 54.
 — $C_nH_{2n-4}O_4N_2$ 83.
 — $C_nH_{2n-6}O_2N_2$ 25.
 — $C_nH_{2n-6}O_4N_2$ 89.
 — $C_nH_{2n-6}O_5N_2$ 99.
 — $C_nH_{2n-8}O_2N_2$ 25.
 — $C_nH_{2n-8}O_3N_2$ 65.
 — $C_nH_{2n-10}O_2N_2$ 28.
 — $C_nH_{2n-10}O_3N_2$ 66.
 — $C_nH_{2n-10}O_4N_2$ 90.
 — $C_nH_{2n-10}O_5N_2$ 99.
 — $C_nH_{2n-12}O_2N_2$ 31.
 — $C_nH_{2n-12}O_3N_2$ 71.
 — $C_nH_{2n-12}O_4N_2$ 90.
 — $C_nH_{2n-12}O_5N_2$ 99.
 — $C_nH_{2n-12}O_6N_2$ 103.
 — $C_nH_{2n-12}O_7N_2$ 107.
 — $C_nH_{2n-14}O_2N_2$ 37.
 — $C_nH_{2n-14}O_4N_2$ 90.
 — $C_nH_{2n-14}O_5N_2$ 100.
 — $C_nH_{2n-14}O_6N_2$ 103.
 — $C_nH_{2n-16}O_2N_2$ 38.
 — $C_nH_{2n-16}O_3N_2$ 71.
 — $C_nH_{2n-16}O_4N_2$ 91.
 — $C_nH_{2n-16}O_5N_2$ 101.
 — $C_nH_{2n-16}O_6N_2$ 104.
 — $C_nH_{2n-18}O_2N_2$ 41.
 — $C_nH_{2n-18}O_3N_2$ 75.
 — $C_nH_{2n-18}O_4N_2$ 91.
 — $C_nH_{2n-18}O_5N_2$ 101.
 — $C_nH_{2n-20}O_2N_2$ 45.
 — $C_nH_{2n-20}O_3N_2$ 77.
 — $C_nH_{2n-20}O_4N_2$ 93.
 — $C_nH_{2n-20}O_6N_2$ 105.
 — $C_nH_{2n-22}O_2N_2$ 47.
 — $C_nH_{2n-22}O_4N_2$ 96.
 — $C_nH_{2n-22}O_5N_2$ 102.
 — $C_nH_{2n-22}O_6N_2$ 105.
 — $C_nH_{2n-26}O_3N_2$ 80.
 — $C_nH_{2n-26}O_4N_2$ 96.
 — $C_nH_{2n-26}O_6N_2$ 106.
 — $C_nH_{2n-28}O_2N_2$ 47.
 — $C_nH_{2n-28}O_3N_2$ 80.
 — $C_nH_{2n-32}O_4N_2$ 97.
 — $C_nH_{2n-36}O_3N_2$ 81.
 — $C_nH_{2n-38}O_2N_2$ 48.
 — $C_nH_{2n-38}O_3N_2$ 81.
 — $C_nH_{2n-38}O_4N_2$ 97.
 — $C_nH_{2n-40}O_2N_2$ 49.
 — $C_nH_{2n-40}O_3N_2$ 81.
 — $C_nH_{2n-40}O_4N_2$ 98.
 — $C_nH_{2n-42}O_2N_2$ 49.

Oxyoxoverbindungen

- $C_nH_{2n-42}O_3N_2$ 82.
- $C_nH_{2n-42}O_5N_2$ 102.
- $C_nH_{2n-42}O_6N_2$ 106.
- $C_nH_{2n-44}O_8N_2$ 107.
- Oxyoxyanilino-isorosindon 440.
- oxyphenylbenzophenaziniumhydroxyd 440.
- Oxyoxy-isopropylphenylpyrimidin 36.
- methoxyphenylbarbitursäure 103.
- methyläthylpyrimidin 19.
- methylphenylbarbitursäure 100.
- methylphenylchinoxalin 44.
- naphthylbarbitursäure 101.
- Oxyoxyphenyl-barbitursäure 99.
- chinoxalin 41.
- naphthoimidazolsulfonsäure 300.
- pyridazin 31.
- Oxy-phenacylbarbitursäure 100.
- phenazon vgl. 38.
- phenoxyäthylmercaptopyrimidin 55.
- phenoxymercaptopyrimidin 61.
- Oxyphenyl-äthoxyphenylpyrimidin 45.
- antipyriltriazen 568.
- benzylnaphthoimidazolsulfonsäure 298.
- chinoxalon 41.
- dialursäure 99.
- hydantoin 69.
- naphthoimidazoldisulfonsäure 299.
- naphthoimidazolsulfonsäure 298.
- oxyanilinooxybenzophenaziniumhydroxyd 440.
- oxybenzylpyrazolidon 66.
- oxybenzylpyrimidin 46.
- phenanthrolincarbonsäure 196.
- phenazoncarbonsäure 199.
- Oxyphenylpyrazol-carbonsäure 186.
- carbonsäurephenylpyrazolylder 186.
- dicarbonsäuremethylester 201.
- Oxyphenyl-pyridazon 31.
- pyridazondicarbonsäurediamid 271.
- pyrimidincarbonsäure 236.
- pyrimidon vgl. 32.
- pyrimidylessigsäure 238.

- Oxy-phenylpyrimidylessigsäureamid 237—238.
- phthalazincarbonsäure 226.
- propylidenoxanilid 54.
- propylmercaptopyrimidin 8.
- pyrazolcarbonsäure 186; vgl. a. 187.
- pyrazoldicarbonsäuredimethylester 201.
- pyrazolon vgl. 2.
- pyridazincarbonsäure 218.
- pyridinochinolincarbonsäure 242.
- pyridinoindolcarbonsäure 193.
- pyrimidon vgl. 7, 8.
- pyrimidincarbonsäure vgl. 275.
- pyrimidonessigsäure vgl. 276, 277.
- pyrimidylthioglykolsäure 9.
- Oxysalicylalamino-phenazinhydroxyphenylat 433.
- phenylphenaziniumhydroxyd 433.
- Oxysulfonsäuren 296.
- Aminoderivate 526.
- Oxysulfophenyl-chinoxalon 305.
- naphthoimidazolsulfonsäure 299.
- Oxytetraoxohexahydrodinaphtho-phenazin 102.
- phenazinsulfonsäure 306.
- Oxy-tetraoxotetrahydroanthracen, Diazid vgl. 96.
- tolacylbarbitursäure 101.
- toluolazopyrazolylessigsäureäthylester 258.
- toluoldiazoaminodihydrobornylenoimidazon 25.
- tolylpyrimidincarbonsäure 237.
- tolylpyrimidylessigsäure 238.
- triaminopyrimidin 481.
- triazene 568.
- tribenzophenazinsulfonsäure 300.
- trimethoxybenzylchinoxalin 93.
- trimethylenharnstoff 2.
- Oxytrioxo-äthylimidazolidin 89.
- benzylhexahydropyrimidin 84.
- dimethylhexahydropyrimidin 86.
- dioxyphenylhexahydropyrimidin 103.
- hexahydropyrimidin 83, 85.

- Oxytrioxo-hexahydropyrimidylbenzoylessigsäure, Derivate 285.
- methylhexahydropyrimidin 84, 87.
- oxodiphenylpropylhexahydropyrimidin 102.
- oxymethoxyphenylhexahydropyrimidin 103.
- oxymethylphenylhexahydropyrimidin 100.
- oxynaphthylhexahydropyrimidin 101.
- oxyphenylhexahydropyrimidin 99.
- phenacylhexahydropyrimidin 100.
- trioxyphenylhexahydropyrimidin 107.
- Oxy-trioxyphenylbarbitursäure 107.
- uracilcarbonsäureäthylester 265.
- Oxyverbindungen s. Mono-oxyverbindungen, Dioxyverbindungen usw.

P.

- Paramidsäure 275.
- Penta-methylenpyrazolincarbonsäureäthylester 125.
- oxyamylbenzimidazolsäure 203, 204.
- Perimidincarbonsäure 142.
- Perimidyl-acrylsäure 147.
- benzoessäure 152.
- essigsäureäthylester 143.
- essigsäuremethylester 143.
- naphthoessäure 155.
- propionsäure 144.
- Phenacetaminophenylbenzimidazol 339.
- Phenacyl-acetyldialursäure 100.
- benzoyldialursäure 100.
- dialursäure 100.
- Phenäthyl-aminobarbitursäure 495.
- uramil 495.
- Phenanthrenochinoxalinsulfonsäure 292.
- Phenanthrolin-carbonsäure 144.
- dicarbonsäure 177.
- Phenanthrorosindulin 384.
- Phenazindiarsinsäure 569.
- Phenetidinalloxan 510.
- Phenetolazo-chlormethylphenylpyrazol 539.
- phenylchlormethylpyrazol 539.
- Phenolalloxan 99.

- Pheno-safranin 394.
 — safraninon 433.
 — safranolcarbonsäure 199.
 Phenoxy-äthylmercaptopyr-
 imidon 55.
 — dioxotetrahydropyrimidin
 60.
 Phenoxyessigsäureazo-carb-
 oxymethoxyphenyloxy-
 pyrazolcarbonsäure 251.
 — carboxymethoxyphenyl-
 pyrazoloncarbonsäure
 251.
 — oxycarboxymethoxy-
 phenylpyrazolcarbon-
 säure 251.
 Phenoxy-oxothiontetrahydro-
 pyrimidin 61.
 — thiouracil 61.
 — uracil 60.
 Phenylacetamino- s. auch
 Phenacetamino-.
 Phenylacetamino-acetoxy-
 phenaziniumhydroxyd
 431.
 — äthoxymethylpyrazol 426.
 — anilino benzophenazinium-
 hydroxyd 355.
 — benzimidazol 319.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 352, 353, 363, 365,
 366, 367, 368, 369.
 — diäthoxymethylbenzimid-
 azol 447.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 379, 380, 381.
 — dimethylchinazol 468.
 — dimethylphenazinium-
 hydroxyd 344.
 — methoxybenzophenazi-
 niumhydroxyd 439.
 — methylbenzimidazol 321.
 — methylphenaziniumhydr-
 oxyd 342.
 — oxybenzophenazinium-
 hydroxyd 437, 439, 440,
 442, 443.
 — oxyphenaziniumhydroxyd
 433.
 — phenaziniumhydroxyd 335.
 — rosindulin 405, 412.
 Phenylacetoxydiäthylpyr-
 azolon 6.
 Phenylacetyl-acetaminooxo-
 tetrahydrochinoxalin 463.
 — anilino dimethylpyr-
 azoliumhydroxyd 312.
 — anilino methylbenzimid-
 azol 321, 322.
 — carbäthoxymethylendi-
 hydrodibenzophenazin
 245.
 — hydrazimethylbenzoesäure
 127.
 Phenylacetyl-oxomethyl-
 phenylpyrazolanylpro-
 pionsäureäthylester 263.
 — phenyloxomethylpyr-
 azolanylpropionsäure-
 äthylester 263.
 — pyrazolcarbonsäure 238.
 — pyrazolindicarbonsäure-
 diäthylester 269.
 — pyrazolindicarbonsäure-
 dimethylester 269.
 Phenyläthoxy-acetylmer-
 captobenzimidazol 26.
 — äthylmercaptodihydropyr-
 imidylidenthioharnstoff
 57.
 — benzimidazolthion 26.
 — benzylphthalazon 44.
 — dimethylpyrazolon 3.
 — mercaptobenzimidazol 26.
 — mercaptomethylbenzimid-
 azol 27.
 — mercaptotetramethylen-
 benzimidazol 31.
 — methylbenzimidazolthion
 27.
 — methylpyrazolylcroton-
 säureäthylester 190.
 — methylpyridazon 14.
 — naphthotartrazonium-
 hydroxyd 202.
 — oxotetrahydrochinazolin
 26.
 — phenylbisdimethylamino-
 phenyldihydrophthalazin
 445.
 — phenylpyrimidon 45.
 — phthalazon 28.
 — pyrazolcarbonsäure 187.
 — tetramethylenbenzimid-
 azolthion 31.
 Phenyläthyl- s. auch Phen-
 äthyl-.
 Phenyläthylamino-anilino-
 benzophenaziniumhydr-
 oxyd 407.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 349, 362.
 — rosindulin 407.
 Phenyläthylanilino-dimethyl-
 pyrazoliumhydroxyd 310.
 — methylpyrazol 310.
 Phenyläthylbenzyl-cyanpyr-
 azolon 234.
 — pyrazoloncarbonsäure-
 nitril 234.
 Phenyläthylmercapto-chin-
 azolon 29.
 — dihydropyrimidylidenthio-
 harnstoff 10.
 — methylbenzoylpyrazol 33.
 Phenyläthylsulfonmethyl-
 benzoylpyrazol 34.
 Phenylamino- s. auch Anilino-
 Phenylamino-acetaminoben-
 zophenaziniumhydroxyd
 408, 410, 411, 412, 415.
 — acetaminophenazinium-
 hydroxyd 389.
 — äthoxymethylpyrazol 426.
 — äthylaminophenazinium-
 hydroxyd 336, 396.
 — aminoanilinophenazinium-
 hydroxyd 393.
 — aminophenylbenzimidazol
 400.
 Phenylaminoanilino-benzo-
 phenaziniumhydroxyd
 354, 406, 411, 413, 414,
 415.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 417, 419.
 — phenaziniumhydroxyd
 391, 397.
 — pyrazol 308, 385, 535, 536.
 Phenylamino-anisidinophen-
 aziniumhydroxyd 392.
 — benzimidazol 319.
 — benzophenaziniumhydr-
 oxyd 347, 348, 361, 364,
 366, 367, 368, 369.
 — diäthylaminophenazinium-
 hydroxyd 396.
 — dianilinophenaziniumhydr-
 oxyd 422.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 378, 380, 381, 382.
 — dimethoxyphthalazon 508.
 Phenylaminodimethylamino-
 benzophenaziniumhydr-
 oxyd 406, 413.
 — dibenzophenaziniumhydr-
 oxyd 419.
 — methylphenaziniumhydr-
 oxyd 402.
 — phenaziniumhydroxyd
 396.
 Phenylamino-dimethylphen-
 aziniumhydroxyd 344.
 — dioxypyrazolidin vgl. 473.
 — dioxotetrahydrochinoxa-
 lin 488.
 — dioxypheaziniumhydr-
 oxyd 448.
 — isorosindulin 413.
 Phenylaminomethyl-amino-
 dibenzophenazinium-
 hydroxyd 418.
 — aminophenaziniumhydr-
 oxyd 391, 396.
 — benzimidazol 321.
 — phenaziniumhydroxyd
 341.
 — pyrazolonimid vgl. 451.
 Phenylaminooxotetrahydro-
 chinazolincarbonsäure
 vgl. 522.
 — chinoxalin 463.

- Phenylaminooxy-äthoxyphen-
aziniumhydroxyd 449.
— benzophenaziniumhydr-
oxyd 437, 438, 439, 440,
441, 442, 443.
— dibenzophenaziniumhydr-
oxyd 444.
— methoxyphenazinium-
hydroxyd 448.
— methoxyphthalazon 508.
— methylpyrazol vgl. 425,
426.
— methylpyrazolbiscarbon-
säuremethylester 426.
— phenaziniumhydroxyd
430, 431, 432, 433.
— pyrazol vgl. 425.
— pyrazolon 505.
Phenylamino-phenazim vgl.
470.
— phenaziniumhydroxyd
333.
— phenazonimid vgl. 470.
— phenylbenzimidazol 340.
— phenylpyrazol 345.
— piperidinomethylpyrazol
385.
— pyrazolon vgl. 450.
— pyrazoloncarbonsäure 245.
— rosindulin 406, 411.
— toluidinophenazinium-
hydroxyd 392.
— trianilinophenazinium-
hydroxyd 424.
— tribenzophenaziniumhydr-
oxyd 384.
Phenylanilino-acetaminoben-
zophenaziniumhydroxyd
406, 410, 412, 415.
— anilinoanilinophenazi-
niumhydroxyd 393.
— aposafranin 391.
— benzimidazolthion 463.
— benzophenaziniumhydr-
oxyd 350, 362, 365.
— dibenzophenaziniumhydr-
oxyd 378, 380.
— dioxyphenaziniumhydr-
oxyd 449.
— isorosindulin 408, 414.
— methylbenzimidazol 321.
— methylbenzophenazi-
niumhydroxyd 370, 373.
— nitrophenylbenzimidazol
338.
— oxybenzophenazinium-
hydroxyd 441, 442, 443.
— oxydibenzophenazinium-
hydroxyd 445.
— oxyphenaziniumhydroxyd
431, 433.
— oxyphenylbenzimidazol
434.
— oxyphenylbenzimidazolin
vgl. 430.
Phenylanilino-phenazim vgl.
470.
— phenaziniumhydroxyd
335.
— phenazonanil vgl. 470.
— phenazonimid vgl. 470.
— phenosafranin 422.
— rosindulin 405, 407.
— tribenzophenaziniumhydr-
oxyd 384.
Phenyl-anisalaminomethyl-
pyrazolon 456.
— anisalimidazon 45.
— antipyriloxytiazin 568.
— aposafranin 335.
— aposafranincarbonsäure
518.
— arabotetraoxybutylimid-
azon 98.
— arabotetraoxybutylimid-
azolthion 99.
Phenylbenzalamino-dimethyl-
pyrazolon 455.
— methylpyrazolon 455.
— oxybenzophenazinium-
hydroxyd 442.
Phenylbenzamino-äthoxy-
methylpyrazol 426.
— benzoyloxymethylpyrazol
426.
— butylhydantoin 479.
— phenaziniumhydroxyd 336.
— pyrazoloncarbonsäure 246.
Phenylbenzimidazolazo-
dimethylanilin 544.
Phenylbenzol-diazoamino-
methylbenzimidazol 567.
— sulfaminobenzolsulfonyl-
oxymethylpyrazol 427.
— sulfonyloxydimethyl-
pyrazolon 5.
Phenylbenzoyl-anilindime-
thylpyrazoliumhydroxyd
312.
— anilinomethylpyrazol 312.
— mercaptomethylbenzoyl-
pyrazol 34.
— oxydiäthylpyrazolon 6.
— oxydimethylpyrazolon 3, 4.
— oxymethylbenzoylpyrazol
33.
— pyrazolidindicarbonsäure-
diäthylester 170.
Phenylbenzyl-acetylmino-
dimethylpyrazolium-
hydroxyd 312.
— acetylaminomethylpyrazol
312.
— äthylanilinomethylpyr-
azoliumhydroxyd 310.
— anilinomethylpyrazol 311.
— benzimidazolazophenol
544.
— benzimidazolcarbonsäure
147.
Phenylbenzyl-benzoylamino-
dimethylpyrazoliumhydr-
oxyd 313.
— benzoylaminomethyl-
pyrazol 313.
— benzylianilinomethyl-
pyrazoliumhydroxyd 311.
— cyanpyrazolon 233.
— mercaptomethylbenzoyl-
pyrazol 34.
— methylanilinomethyl-
pyrazoliumhydroxyd 310.
— propylanilinomethyl-
pyrazoliumhydroxyd 311.
— pyrazoloncarbonsäure-
äthylester 232, 233.
— pyrazoloncarbonsäure-
nitril 233.
Phenylbisacetamino-benzo-
phenaziniumhydroxyd
411.
— methylpyrazol 386.
— phenaziniumhydroxyd 389,
398.
Phenylbis-aminophenylimid-
azolin 415.
— diäthylaminophenazinium-
hydroxyd 397.
Phenylbisdimethylamino-
benzhydrylamino-benzo-
phenaziniumhydroxyd
364.
— phenaziniumhydroxyd 396.
— phenyläthoxyphenyl-
dihydrophthalazin 445.
Phenylbisdimethylamino-
phenyl-äthylphenyl-
dihydrophthalazin 420.
— dimethylphenyldihydro-
phthalazin 420.
— methoxyphenyldihydro-
phthalazin 445.
— tolyldihydrophthalazin
420.
Phenylbornylenopyrazol-
carbonsäure 128.
— carbonsäureäthylester 129.
— carbonsäuremethylester
129.
Phenylbrom-äthylmercapto-
dihydroyrimidyliden-
thioharnstoff 12.
— dimethoxyphthalazon 67.
— methylpyrazolsulfonsäure
288.
— opiazon 67.
— phenoxypyridazon 6.
— pyrazoldicarbonsäure 163.
Phenyl-campherylharnstoff
(Pseudoform) 21.
— carbäthoxycyanmethylen-
dihydrodibenzophenazin
180.
— carbäthoxyisopropyliden-
dithiobiuret 205.

- Phenylcarbaminyll- s. Anilinoformyl-.
- Phenylcarbomethoxyamino-carbomethoxyoxymethylpyrazol 426.
- Phenylcarboxy-isopropylidendi thiobiuret 205; Anhydrid mit Essigsäure 205.
- methylmercaptomethylbenzoylpyrazol 34.
- phenylphthalazon 242.
- Phenyl-chinazolin-carbonsäure 148.
- chinoxalincarbonsäure 148.
- chinoxalincarbonsäure 229.
- Phenylchloracetamino-benzophenaziniumhydroxyd 360.
- dimethylpyrazolon 461.
- Phenylchloramino-anilinophenaziniumhydroxyd 393.
- benzophenaziniumhydroxyd 355.
- methylanilinobenzophenaziniumhydroxyd 357.
- methylpyrazol 309.
- Phenylchlor-anilinobenzophenaziniumhydroxyd 356.
- anilinophenaziniumhydroxyd 336.
- aposafranin 336.
- dichloraminomethylpyrazol 313.
- Phenylchloromethylpyrazol-carbonsäure 119.
- carbonsäureamid 119.
- carbonsäurechlorid 119.
- phosphinsäure 569.
- Phenylchlor-naphthylaminobenzophenaziniumhydroxyd 356.
- rosindulin 356.
- toluidinobenzophenaziniumhydroxyd 356.
- Phenylcinnamalamino-dimethylpyrazolon 456.
- methylpyrazolon 456.
- Phenylcyan-methylaminoäthoxymethylpyrazol 426.
- methylbenzophenazin 156.
- methylendihydrobenzophenazin 156.
- Phenyl-diäthylamino-acetaminophenaziniumhydroxyd 398.
- dimethylpyrazolon 454.
- dioxomethylpyrazolidin 478.
- methylpyrazol 309.
- trimethylpyrazolon 460.
- Phenyldiamino-anilinophenaziniumhydroxyd 421.
- benzophenaziniumhydroxyd 406, 409, 412, 414.
- dibenzophenaziniumhydroxyd 416, 418, 419.
- dihydrophenazin 388.
- dimethylphenaziniumchlorid 403.
- dimethylphenaziniumhydroxyd 403.
- methylpyrazol 385.
- phenaziniumhydroxyd 389, 394.
- Phenyldianilino-acetaminophenaziniumhydroxyd 423.
- benzalaminophenaziniumhydroxyd 423.
- benzophenaziniumhydroxyd 405, 407, 414.
- dibenzophenaziniumhydroxyd 417.
- phenaziniumhydroxyd 391, 397.
- salicylaminophenaziniumhydroxyd 423.
- Phenyl-diazomethan-carbonsäureäthylester 129.
- dibarbiturylamin 500.
- dibenzoylaminodimethylpyrazolon 456.
- dibenzylaminodimethylpyrazoliumhydroxyd 311.
- dibenzylaminomethylpyrazol 311.
- dibromoxydioxomethylhexahydropyrimidin 53.
- dibromoxymethylhydrouracil 53.
- dicarbothoxymethylendihydrodibenzophenazin 180.
- dicyanmethylendihydrodibenzophenazin 181.
- Phenyldimethoxy-methoxycarboxymethoxyphenylphthalazon 102.
- phenylphthalazon 75.
- phthalazon 67.
- Phenyldimethylamino-acetaminobenzophenaziniumhydroxyd 410.
- aminoanilinobenzophenaziniumhydroxyd 408.
- anilinobenzophenaziniumhydroxyd 414.
- anilinophenaziniumhydroxyd 397.
- benzophenaziniumhydroxyd 349, 361, 365.
- dimethylaminosanilino-benzophenaziniumhydroxyd 409.
- Phenyldimethylamino-dimethylpyrazoliumhydroxyd 309.
- dimethylpyrazolon 452, 453.
- dimethylpyrazolonhydroxyoxymethylat 454.
- methylpyrazol 309.
- methylpyrazolon 451.
- methylpyrazolonhydroxy-methylat 453.
- oxybenzophenaziniumhydroxyd 438.
- oxyphenaziniumhydroxyd 433.
- oxyphenylbenzimidazol 434.
- phenaziniumhydroxyd 335.
- phenylphthalazon 471.
- trimethylpyrazoliumhydroxyd 314.
- Phenyldimethyl-carboxybenzylpyrazol 140.
- diäthylaminomethylpyrazolon 460.
- oxybenzylpyrazolon 30.
- oxymethylpyrazolon 3, 4.
- phenylhydrazinodimethylpyrazoliumhydroxyd 530.
- pyrazol-carbonsäure 122.
- pyrazol-carbonsäureäthylester 122.
- Phenyldimethylpyrazolon-azonaphthol vgl. 553.
- azophenyldimethylpyrazolon 554.
- carbonsäureäthylester 217.
- diazoniumhydroxyd 565.
- essigsäure 218.
- Phenyldimethylpyrazolylessigsäure 123.
- propionsäure 124.
- Phenyldimethyl-rosindulin 370.
- trichloracetoxyäthylpyrazolon 5.
- trichloroxyäthylpyrazolon 5.
- Phenyldioxo-anisalpyrazolidin 71.
- imidazolidylessigsäure 248.
- Phenyldioxo-oxymethylimidazolidin 70.
- methylimidazolidin 52.
- trimethylenimidazolidin 65.
- Phenyldioxotetrahydrophthalazytriazon 568.
- pyridazindicarbonsäurediamid 271.
- pyrimidincarbonsäureäthylester 255.
- Phenyl-dioxotetraoxybutylimidazolidin 103.
- diphenylureidochinazolon vgl. 464.

- Phenyldipropylaminomethyl-
benzoylpyrazol 469.
- Phenyldithiodimethylketuret-
carbonsäure 205.
- carbonsäureäthylester 205.
- carbonsäureessigsäure-
anhydrid 205.
- Phenylditoluidino-benzophen-
aziniumhydroxyd 408.
- phenaziniumhydroxyd 392.
- Phenylditolyl-benzimidazyl-
guanidin vgl. 319.
- methylbenzimidazylguani-
din vgl. 323.
- Phenylen-bisacetamino-
methylbenzimidazol 322.
- diuramil 498.
- Phenyl-formylanilinobenz-
imidazol 319.
- glycylassparaginsäure,
Amid des Lactams 263.
- glyoxylsäurehydrazon
128 Anm.
- hydantoinessigsäure 248.
- hydrazimethylencarbon-
säure 128.
- Phenylhydrazino-oxymethyl-
pyrimidin vgl. 532.
- phenylpyrazol vgl. 530.
- pyrazol vgl. 530.
- Phenylhydrazono-oxomethyl-
phenylpyrazolinyliden-
buttersäureäthylester 262.
- phenyloxomethylpyrazo-
linylidenbuttersäure-
äthylester 262.
- phenylpyrazolenincarbon-
säure 235.
- Phenylhydroxylamino-benzo-
phenaziniumhydroxyd
529.
- oxotetrahydrochinazolin-
carbonsäure vgl. 529.
- phenaziniumhydroxyd 529.
- pyrazol vgl. 529.
- Phenyl-imidazoldicarbonsäure
173.
- imidazyldiimid vgl. 537.
- indazyldiimid vgl. 540.
- isorosindulin 362.
- Phenylmercapto-arabotetra-
oxybutylimidazol 99.
- benzolazomethylphenyl-
pyrazol 549.
- benzolazomethyltolyl-
pyrazol 550.
- methylphenylbenzoyl-
pyrazol 34.
- oxophenyldioxothion-
pyrrolidylidenpyrrolin
vgl. 99.
- tetraoxybutylimidazol 99.
- Phenylmethoxy-benzimid-
azolthion 25.
- chinazolon 29.
- Phenylmethoxy-dimethyl-
pyrazolon 3.
- mercaptobenzimidazol 25.
- oxotetrahydrochinazolin
26.
- phenylbisdimethylamino-
phenyldihydrophthalazin
445.
- phenylpyrazolon 30.
- phenylpyridazinon 30.
- phthalazoncarbonsäure
279.
- Phenylmethyl- s. auch Me-
thylphenyl-.
- Phenylmethyl-acetoxybenzal-
pyrazolon 35.
- acetylpyrazolonessigsäure-
äthylester 262.
- äthoxybenzalpyrazolon
34, 35.
- äthylaminodimethylpyr-
azolon 454.
- äthylphenylhydrazino-
dimethylpyrazolium-
hydroxyd 530.
- Phenylmethyldiamino-acet-
aminophenaziniumhydr-
oxyd 398.
- anilino-benzophenazinium-
hydroxyd 407.
- benzophenaziniumhydr-
oxyd 349.
- phenylpyrazolcarbonsäure
518.
- tribenzophenazinium-
hydroxyd 384.
- Phenylmethylanilino-benzo-
phenaziniumhydroxyd
351, 362.
- chinazolon 464.
- dimethylbenzoylpyrazo-
liumhydroxyd 469.
- dimethylpyrazoliumhydr-
oxyd 309.
- methylbenzoylpyrazol 469.
- methylpyrazol 309.
- oxybenzophenazinium-
hydroxyd 438.
- Phenylmethyl-anisalpyrazo-
lon 35.
- asarylidenpyrazolon 90.
- benzoylpyrazolythion-
glykolsäure 34.
- benzylaminodimethyl-
pyrazoliumhydroxyd 311.
- benzylaminomethylpyr-
azol 311.
- bisdimethylaminobenzal-
pyrazolon 469.
- carboxybenzylpyrazolon
234.
- carboxymethylamino-
dimethylpyrazolon 456.
- carboxyphenylpyrazolcar-
bonsäureäthylester 174.
- Phenylmethyl-chinazoloncar-
bonsäure 230, 231.
- chloracetaminomethyl-
pyrazolon 461.
- chloraminobenzalpyr-
azolon 469.
- cyanmethylaminodime-
thylpyrazolon 457.
- isorosindulin 373.
- Phenylmethylmercapto-
chinazolon 29.
- dimethylbenzoylpyrazo-
liumhydroxyd 34.
- dimethylimidazolon 5.
- methylbenzoylpyrazol 33.
- Phenylmethyl-methoxyacet-
oxybenzalpyrazolon 71.
- methoxynaphthylmethy-
lenpyrazolon 43.
- naphthylaminodimethyl-
pyrazoliumhydroxyd 311.
- Phenylmethylnitrophenyl-
pyrazol-carbonsäure 137,
138.
- carbonsäureäthylester 137,
138.
- Phenylmethyloxy-benzalpyr-
azolon 35.
- methylpyrazolon 4.
- phenylpyrazolcarbonsäure
191.
- Phenylmethylphenyl-benz-
imidazyliarnstoff 322.
- benzimidazyltriazon 567.
- hydrazinodimethylpyr-
azoliumhydroxyd 530.
- mercaptobenzylpyrazolon
31.
- Phenylmethylpyrazol-azo-
naphthol 540.
- carbonsäure 118, 120.
- Phenylmethylpyrazolcarbon-
säure-äthylester 118.
- amid 121.
- anilid 119.
- methylester 118, 120, 121.
- naphthylamid 119.
- toluidid 119.
- Phenylmethylpyrazol-dicar-
bonsäure 164.
- dicarbonsäureäthylester
164.
- dicarbonsäurediäthylester
164.
- Phenylmethylpyrazolidon-
carbonsäure 204.
- carbonsäurephenylhydr-
azid 204.
- Phenylmethylpyrazolon-azo-
phenylmethylpyrazolon
554.
- bernsteinsäure 267.
- carbonsäure 215, 216.
- carbonsäureäthylester 215,
216.

- Phenylmethylpyrazolon-diazoniumhydroxyd 564.
 — essigsäure 217.
 — essigsäureäthylester 217.
 Phenylmethylpyrazolsulfonsäure 286.
 — pyrazolyglyoxylsäure 220.
 — pyridazinoncarbonsäure 216.
 — pyridazoncarbonsäure 219.
 — rosindulin 370.
 — sulfonmethylbenzoylpyrazol 33.
 — trimethoxybenzalpyrazolon 90.
 — vanillalpyrazolon 71.
 — veratralpyrazolon 71.
 Phenyl-naphtindulin 378.
 — naphthoimidazoldisulfonsäure 294.
 Phenylnaphthoimidazyl-benzoesäure 152.
 — propionsäure 144.
 Phenylnaphtthylamino-benzophenaziniumhydroxyd 352.
 — methylbenzophenaziniumhydroxyd 374.
 Phenylnitro-acetaminobenzenphenaziniumhydroxyd 359.
 — aminobenzophenaziniumhydroxyd 357, 358.
 — anilobenzophenaziniumhydroxyd 351.
 Phenylnitrobenzalamino-dimethylpyrazolon 455.
 — methylbenzimidazol 321.
 — oxybenzophenaziniumhydroxyd 442.
 Phenylnitrobenzimidazolcarbonsäure 130.
 Phenylnitrocyanbenzalamino-dimethylpyrazol 315.
 — pyrazolon 453.
 Phenylnitro-dimethoxyphthalazon 68.
 — indazolcarbonsäure 130.
 — indazolincarbonsäure 128.
 — methylchinazoln-carbonsäure 230.
 — noropiazonmethyläther 68.
 — opiazon 68.
 — oxymethoxyphthalazon 68.
 Phenylnitrosamino-benzimidazol vgl. 319.
 — dimethylpyrimidin 316.
 — methylbenzimidazol vgl. 323.
 Phenylnitroso-äthylanilino-methylpyrazol 313.
 — benzylanilinomethylpyrazol 314.
 — methylanilinomethylpyrazol 313.
 Phenyl-nitrosopropylanilino-methylpyrazol 314.
 — opiazon 67.
 Phenyl-oxo-antipyryliminodimethylpyrazolidin 458.
 — benziminopyrazolidincarbon-säure 246.
 — bromphenylhydrazonopyrazolincarbon-säure 250.
 — dimethylpyrazolinylphenylloxomethylpyrazolinylidenhydrazin vgl. 532.
 — iminopyrazolidincarbon-säure 245.
 — methylpyrazolinylcroton-säureäthylester 222.
 — methylpyrazolinylidenbuttersäureäthylester 222.
 — nitrophenylhydrazonopyrazolinyllessigsäure 259.
 Phenyl-oxoximino-imidazolincarbon-säureanilid 252.
 — imidazolincarbon-säureanilidoxyl 252.
 — pyrazolincarbon-säure 250.
 Phenyl-oxophenylhydrazonohexahydroindazolcarbon-säureäthylester 263.
 — pyrazolin 548.
 — pyrazolincarbon-säure 250, 559.
 — pyrazolincarbon-säureäthylester 251.
 Phenyl-oxo-benzylhydantoin 70.
 — benzylpyrimidon 46.
 — carboxyanilinobenzophenaziniumhydroxyd 365.
 — carboxyanilindibenzophenaziniumhydroxyd 381.
 — methylbenzoylpyrazol vgl. 33.
 — methylhydantoin 52.
 — oxotetrahydrochinazolin-carbonsäure vgl. 279.
 — oxybenzylpyrazolidon 66.
 — phenazoncarbonsäure 199.
 — phenylphthalazon 41.
 — pyrazolcarbonsäure 186.
 — pyrazolcarbonsäurephenylpyrazolyester 186.
 — pyrazoldicarbon-säuremethyl-ester 201.
 — pyridazondicarbon-säurediamid 271.
 — trimethylenhydantoin 65.
 Phenylphenäthylpyrazolinylpropionsäure 134.
 Phenylphenanthrolin-carbonsäure 153, 154.
 — carbon-säuresulfonsäure 306.
 — sulfonsäure 291, 292.
 Phenyl-phenosafranin 397.
 — phenyleyanmethylendihydrodibenzophenazin 156.
 Phenylphenylhydrazino-oxotetrahydrochinazolin-carbonsäure vgl. 534.
 — pyrazol vgl. 530.
 Phenylphenylmercaptomethylbenzoylpyrazol 34.
 Phenylphenylmethylbenzimidazyl-harnstoff 322.
 — triazen 567.
 Phenylphenylloxomethylpyrazolinylidenamino-dimethylpyrazolon 459.
 — methylpyrazolon 459.
 Phenylphenylsulfonmethylbenzoylpyrazol 34.
 Phenylphenylureido-butylhydantoin 480.
 — methylbenzimidazol 322.
 — propylhydantoin 479.
 Phenylphthalazon-carbonsäure 227.
 — essigsäure 229.
 — propionsäure 233.
 Phenylpikrylaminobenzenphenaziniumhydroxyd 351.
 Phenylpiperidino-acetaminomethylpyrazol 386.
 — benzaminomethylpyrazol 386.
 — dibenzophenaziniumhydroxyd 381.
 — dimethylpyrazolon 455.
 Phenylpropylanilino-dimethylpyrazoliumhydroxyd 310.
 — methylpyrazol 310.
 Phenyl-pseudoharnsäure 496.
 — pyrazolcarbonsäure 116, 134, 135.
 Phenylpyrazolcarbonsäureäthylester 117, 135.
 — essigsäure 163.
 — essigsäurediäthylester 164.
 — hydrazid 135.
 — methylester 116, 117, 134, 135.
 — propionsäure 166.
 Phenylpyrazoldicarbon-säure 161, 162, 173.
 Phenylpyrazoldicarbon-säurediäthylester 173.
 — diamid 162, 163.
 — dianilid 162.
 — dimethylester 161, 163.
 — methylesteräthylester 173.
 — methylesteramid 161.
 Phenylpyrazolidindicarbon-säure 169.
 — pyrazolidoncarbonsäure 204.

- Phenylpyrazolidoncarbon-
säurephenylhydrazid 204.
- Phenylpyrazolin-carbonsäure
133.
- carbonsäuremethylester
133.
- dicarbonsäure 171, 172.
- Phenyl-pyrazolinyldiimid vgl.
535.
- pyrazoloncarbonensäure 206,
208.
- Phenylpyrazoloncarbonensäure-
äthylester 207, 208.
- äthylesterpropionsäure-
phenylhydrazid 267.
- essigsäure 267.
- methylester 207.
- Phenylpyrazolondicarbon-
säure-methylester 266.
- methylesterphenylhydr-
azid 266.
- Phenyl-pyrazolonessigsäure
und Derivate 213, 214.
- pyrazoltricarbonsäure 183.
- Phenylpyrazolyl-glyoxylsäure
219.
- hydrazin vgl. 530.
- propionsäure 121.
- Phenyl-pyridazincarbonensäure
141.
- pyridazindicarbonensäure
174.
- pyridazinoncarbonensäure
212, 232.
- pyridazoncarbonensäure 218.
- Phenylpyrimidon-carbonsäure
236.
- essigsäure 238.
- essigsäureamid 237—238.
- Phenyl-rosindulin 350.
- rosindulinsulfonsäure 524.
- safraninon 433.
- salicylaminodimethyl-
pyrazolon 456.
- salicylaminooxyphen-
aziniumhydroxyd 433.
- styrylpyrazolcarbonensäure-
äthylester 142.
- sulfoanilinobenzophen-
aziniumhydroxyd 353.
- Phenylsulfonbenzolazomethyl-
phenylpyrazol 549.
- tolylpyrazol 550.
- Phenyl-sulfonmethylphenyl-
benzoylpyrazol 34.
- tetraanilinophenazinium-
hydroxyd 424.
- tetrahydroindazoloneessig-
säuremethylester 240.
- Phenyltetraoxybutyl-hydan-
toin 103.
- imidazol 98.
- imidazolthion 99.
- Phenylthio- s. auch Phenyl-
mercapto-.
- Phenylthionylaminomethyl-
pyrazolon 460.
- Phenylthio-pseudoharnsäure
497.
- ureidobarbitursäure 497.
- Phenyltoluidino-benzophen-
aziniumhydroxyd 351,
363.
- methylbenzophenazinium-
hydroxyd 373.
- phenaziniumhydroxyd 335.
- Phenyltolylpyrazolcarbon-
säure 135.
- Phenyltrianilino-phenazinium-
hydroxyd 422.
- phenazonanil vgl. 470.
- Phenyltribrom-acetoxyl-
phthalazon 28.
- methoxyphthalazon 28.
- oxyphthalazon 28.
- Phenyl-trimethylenpyrazolon-
essigsäuremethylester
223.
- trisdimethylaminophenyl-
dihydrophthalazin 423.
- uracilcarbonensäureäthyl-
ester 255.
- Phenylureido-barbitursäure
496.
- butylphenylhydantoin
480.
- chinazol 464.
- methylphenylbenzimid-
azol 322.
- methylphenylpyrrolcar-
bonsäureäthylester 140.
- propylphenylhydantoin
479.
- Phenylxyldinobenzophen-
aziniumhydroxyd 352.
- Phönchinschwefelsäure 303.
- Phosphinsäuren 569.
- Phosphorsäure-diamidchlor-
äthylmercaptodihydro-
pyrimidylidenamid 13.
- dichloridchloräthylmer-
captodihydropyrimi-
dylidenamid 13.
- Phthalaldehydsäureallyl-
phenylhydrazon 127Anm.
- Phthalazoncarbonensäure 226.
- Phthalazylacrylsäure 141.
- Phthalimido-äthylmercapto-
pyrimidon 505.
- methyldiäthylpyrimidin
316.
- oxyäthylmercaptopyrimi-
din 505.
- Phthalyldianisidin vgl. 97.
- dimethoxybenzidin vgl. 97.
- kyanäthin 316.
- Pikroroccellin 93.
- Pikryl- s. auch Trinitro-
phenyl-.
- Pikrylamino-dimethylamino-
phenaziniumhydroxyd
396.
- phenaziniumhydroxyd 335.
- phenylbenzophenazinium-
hydroxyd 351.
- Pilocarpinsäure 188.
- Pilocarpoesäure 268.
- Piperidino-acetaminomethyl-
phenylpyrazol 386.
- benzaminomethylphenyl-
pyrazol 386.
- benzolazodimethylphenyl-
pyrazoliumhydroxyd 560.
- benzolazomethylphenyl-
pyrazol 560.
- dibenzophenazinhydroxy-
phenylat 381.
- dimethylphenylpyrazolon
455.
- flavindulin 381.
- phenyldibenzophen-
aziniumhydroxyd 381.
- Propylanilinodimethylphenyl-
pyrazoliumhydroxyd 310.
- Propylanilinomethyl-äthyl-
phenylpyrazoliumhydr-
oxyd 310.
- phenylbenzylpyrazolium-
hydroxyd 311.
- phenylpyrazol 310.
- propylphenylpyrazolium-
hydroxyd 310.
- Propylmercaptopyrimidon 8.
- Propylphenyl-äthylanilino-
methylpyrazoliumhydr-
oxyd 310.
- methylanilinomethylpyr-
azoliumhydroxyd 309.
- propylanilinomethylpyr-
azoliumhydroxyd 310.
- Pseudo-anilopyrin 309.
- anilopyrinjodmethylester 309.
- anisoldiazocampheryl-
semicarbazid 25.
- benzoldiazocampheryl-
semicarbazid 24.
- brombenzoldiazocam-
pherylsemicarbazid 24.
- brommethylcampheryl-
harnstoff 21.
- campherylharnstoff 20.
- campherylsemicarbazid 22.
- chlorbenzoldiazocam-
pherylsemicarbazid 24.
- chlormethylcampheryl-
harnstoff 21.
- dibromcampherylharn-
stoff 21.
- dichlorcampherylharnstoff
21.
- harnsäure 496.
- harnsäureimid 497.
- mauvein 397.

Pseudo-methylcampherylharnstoff 21.
 — nitrobenzoldiazocampherylsemicarbazid 24.
 — nitrosocampherylharnstoff 22.
 — phenylcampherylharnstoff 21.
 — rosindulin 347.
 — toluoldiazocampherylsemicarbazid 25.
 Purpur-säure 499.
 — säuremethyläther 507.
 — schwefelsäure 303.
 Pyramidon 452, 453.
 Pyramidonhydroxymethylat 454.
 Pyrazin-carbonsäure 125.
 — dicarbonsäure 168.
 — tetracarbonsäure 185.
 — tricarbonsäure 183.
 Pyrazol-carbonsäure 115, 116.
 — dicarbonsäure 161, 162.
 Pyrazolindicarbonsäure 160.
 Pyrazolindicarbonsäure-diäthylester 160.
 — dimethylester 159, 160.
 — essigsäuretrimethylester 182.
 Pyrazolin-tricarbonsäure 181.
 — tricarbonsäureessigsäure 184.
 Pyrazolon-carbonsäure 205, 208.
 — essigsäure 214; Derivate 213, 214.
 Pyrazol-sulfonsäure 286.
 — tricarbonsäure 183.
 Pyridazin-carbonsäure 125.
 — dicarbonsäure 167.
 Pyridazinoncarbonsäure 212.
 Pyridazintetracarbonsäure 185.
 Pyridazoncarbonsäure 218.
 Pyridazylbenzoesäure 141.
 Pyridinochinoloncarbonsäure 242.
 Pyrimidin-carbonsäure 125.
 — dicarbonsäure 167, 168.
 Pyrogallolalloxan 107.
 Pyrrolochinolincarbonsäure 143.
 Pyrrol-benzochinolincarbonsäure 152.
 — benzocinchoninsäure 152.
 — naphthocinchoninsäure 152.
 Pyruvil 478 Anm.
 Pyvuril 478.

Q.

Quecksilberverbindungen 569.

R.

Resorcinalloxan 103.
 Rhodan-barbitursäure 87.
 — dioxohexahydropyrimidin 50.
 — hydrouracil 50.
 Rosindon-säure 195, 196.
 — sulfonsäure 297, 298.
 Rosindulin 348.
 Rosindulinsulfonsäure 524.
 Rubazonsäure 459.
 Rubazonsäurebishydroxymethylat 459.

S.

Safranin 403.
 Safranin, Alkylderivate 404.
 Safranine (Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazinreihe) 331.
 Safraninon 433.
 Safranolsulfonsäure 300.
 Salicylalamin-antipyrin 456.
 — aposafranon 433.
 — dianilinophenazinhydroxyphenylat 423.
 — dianilinophenylphenaziniumhydroxyd 423.
 — dimethylbarbitursäureimid 495.
 — dimethylphenylpyrazolon 456, 466.
 — isoantipyrin 466.
 — methylbarbitursäureimid 495.
 — methylphenylpyrazolon 466.
 — oxyphenazinhydroxyphenylat 433.
 Salicylal-bisdimethylpyrrol-carbonsäurediäthylester 203.
 — safraninon 433.
 Selenonsäuren 307.
 Selenopyrintrioxyd 307.
 Serinhydrid 82.
 Serylserin, Lactam 82.
 Stammkerne, Bisazoderivate 546.
 — Diazoderivate 563.
 — Hydrazinoderivate 530.
 — Monoazoderivate 535.
 — Triazenoderivate 567.
 Styrylpyrazolcarbonsäurehydrazid 142.
 Sulfamino-barbitursäure 501.
 — dimethylbarbitursäure 501.
 Sulfasatyd 95.
 Sulfesatyd 95.
 Sulfhydriol- s. Mercapto-.

Sulfisatanige Säure 95.
 Sulfisatyd 95.

Sulfoanilino-aminophenylbenzimidazol 338.
 — benzophenazinhydroxyphenylat 353.
 — benzophenazinsulfonsäurehydroxyphenylat 524.
 — dimethylbenzophenaziniumhydroxyd 372.
 — methylbenzophenazinhydroxymethylat 372.
 — methyltolylbenzophenaziniumhydroxyd 370.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 353.
 Sulfobenzeylnaphthylendiamindisulfonsäure 296.
 Sulfobenzoldiao-imidazolcarbonsäure 117.
 — methylimidazolcarbonsäure 121.
 — phenylimidazolcarbonsäure 136.
 Sulfohydrazi-essigsäure 108.
 — essigsäureäthylester 108.
 — methylen-carbonsäure 108.
 Sulfonsäuren 286; s. auch Monosulfonsäuren, Disulfonsäuren usw.
 Sulfonsäuren der Carbon-säuren 306.
 — der Dioxoverbindungen 302.
 — der Dioxyverbindungen 300.
 — der Monooxoverbindungen 301.
 — der Monooxyverbindungen 296.
 — der Oxy-carbonsäuren 307.
 Sulfophenyl-aminopyrazoloncarbonsäure 246.
 — dimethylrosindulin 370.
 — hydrazonomethylimidazolenincarbonsäure 219.
 — hydrazonophenylimidazolenincarbonsäure 235.
 — naphthoimidazoldisulfonsäure 296.
 — oxoiminopyrazolidincarbonsäure 246.
 — oxonitrophenylhydrazonopyrazolincarbonsäure 251.
 — oxosulfophenylhydrazonopyrazolincarbonsäure 252.
 — pyrazoloncarbonsäure 207.
 — pyrazoloncarbonsäureäthylester 207.
 — rosindulin 353.
 — rosindulinsulfonsäure 524.

T.

- Tartrazin 252.
 Tartrazinogensulfonsäure 207.
 Tartrazinsäure 252.
 Tartronylharnstoff 85.
 Tetraäthylphenosafranin 397.
 Tetraamine 423.
 Tetraamino-phenazin 424.
 — pyrimidin 423.
 — tetraoxyindanthren 511.
 Tetraanilino-phenazinhydroxyphenylat 424.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 424.
 Tetrabrom-dehydroindigo-schweflige Säure 303.
 — dioxodiindolinyldisulfonsäure 303.
 — isatan 79.
 — oxydioxodiindoliny 79.
 Tetracarbonsäuren
 $C_nH_{2n-8}O_8N_2$ 184.
 $C_nH_{2n-12}O_8N_2$ 185.
 $C_nH_{2n-20}O_8N_2$ 185.
 Tetrachlor-dehydroindigo-schweflige Säure 302.
 — dioxodiindolinyldisulfonsäure 302.
 — indigodisulfonsäure 304.
 — isatan 79.
 — oxydioxodiindoliny 79.
 Tetrahydro-harmincarbonsäurenitril 192.
 — harnsäure 479.
 Tetrakis-acetaminophenazin 425.
 — aminophenylpyrazin 425.
 — dimethylaminophenylpiperazin 425.
 — dimethylaminophenyltetrahydropyrazin 425.
 Tetramethoxy-dioxodiisindoliny 105.
 — dioxodiisindoliny 105.
 — diphenylazophthalazon 558.
 — indigo 105.
 — indigodicarbonsäure 285.
 Tetramethyl-azouracildicarbonsäurediamid 560.
 — diphenylazopyrazolon 554.
 — phenosafranin 396.
 — phenylendiaminalloxan 510.
 — purpursäure 500.
 — pyrokolldicarbonsäure 273.
 — ureidin 246.
 Tetranitrotetraoxy-anthra-chinonazin 107.
 — dianthrachinonopyrazin 107.
 Tetraoxobisdibromphenyläthylidiimidazolidyl 490.
 Tetraoxo-diäthylidiphenyl-diimidazolidyl 489.
 — diäthylidistyryldiimidazolidyl 491.
 — diimidazolidyl 477.
 — dimethylacetyldiimidazolidyl 477.
 — dimethylidiimidazolidyl 477.
 — dimethyldiphenylidiimidazolidyl 489.
 — diphenylidiimidazolidyl 489.
 — distyryldiimidazolidyl 490.
 Tetraoxotetrahydrodipyrrolo-benzol-dicarbonsäure 274.
 — dicarbonsäureamid 275.
 Tetraoxoverbindungen, Aminoderivate 503.
 Tetraoxybutyl-allylimidazolthion 98.
 — benzimidazolcarbonsäure 203.
 Tetraoxybutylphenyl-hydantoin 103.
 — imidazol 98.
 — imidazolthion 99.
 Tetraoxytetraaminoindanthren 511.
 Theobromursäure 480.
 Theobromursäure-äthylester 480.
 — methylester 480.
 Thio- s. auch Thion-.
 Thioamino-barbitursäure 502.
 — dimethylbarbitursäure 502.
 — formaminomethyluracil 486.
 — formaminouracil 487.
 Thio-benzolazodiphenylbenzylbarbitursäure 557.
 — bismethoxyphenylhydantoin 92.
 Thiocarbonyl-aminoäthoxyäthylmercaptopyrimidin 447.
 — aminoäthylmercaptopyrimidin 427; polymeres 427.
 — dianisidin vgl. 72.
 Thiodialursäure 86.
 Thiodiamino-formaminopyrimidon 487.
 — methyluracil 486.
 — uracil 486.
 Thio-dimethyluramil 502.
 — isatyd 95.
 Thiokohlensäurediäthylester-äthoxyäthylmercaptopyrimidylimid 447.
 — bromäthylmercaptopyrimidylimid 427.
 Thiomethylphenylpyrazolon 3.
 Thiomethylpseudoharnsäure 497.
 Thion- s. auch Thio-.
 Thionthioureidodimethyltetrahydropyrimidin vgl. 461.
 Thionursäure 501.
 Thionylaminomethyl-bromphenylpyrazolon 460.
 — phenylpyrazolon 460.
 Thiophenyl-methylpyrazolon 3.
 — pseudoharnsäure 497.
 Thiopseudoharnsäure 86, 497, 502.
 Thioprintrioxid 287.
 Thio-triaminopyrimidon 486.
 — uramil 502.
 — uraminobarbitursäure 86.
 — ureidobarbitursäure 497, 502.
 — ureidothiondimethyltetrahydropyrimidin vgl. 461.
 Thymin-carbonsäure 260, 261.
 — carbonsäureäthylester 261.
 Tolacetyl-acetyldialursäure 101.
 — benzoyldialursäure 101.
 — dialursäure 101.
 Toluidinalloxan 510.
 Toluidino-aposafarinin 392.
 — benzophenazinhydroxyphenylat 351, 363.
 — cinnolin 326.
 — dimethyltolylbenzimidazol 325.
 — diphenylbenzochinoxalinhydroxyphenylat 383.
 Toluidinomethyl-benzophenazinhydroxyphenylat 373.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 373.
 — sulfophenylbenzimidazol 290.
 — tolylbenzimidazol 323.
 — tolylbenzophenaziniumhydroxyd 370.
 Toluidino-phenazinhydroxyphenylat 335.
 — phenylbenzophenaziniumhydroxyd 351, 363.
 — phenylphenaziniumhydroxyd 335.
 — tolylposafarinin 392.
 — tolylrosindulin 408.
 — triphenylbenzochinoxaliniumhydroxyd 383.
 Toluketopentamethylenazin-carbonsäure 241.
 Toluolazo-methylphenylpyrazol 537, 538.
 — methyltolylpyrazol 538.
 — oxypyrazolylessigsäureäthylester 258.
 — phenylchloräthylmercaptopyrazol 547.

- Toluolazophenylehlor-
benzoylmercaptopyrazol
547.
 — jodpyrazol 536.
 — methylmercaptopyrazol
547.
 — methylpyrazol 539.
 — methylsulfonpyrazol 547.
 — pyrazol 536.
 Toluolazophenyl-dichlorpyr-
azol 536.
 — methylpyrazol 537, 538.
 — tolylpyrazolcarbonsäure
559.
 Toluolazo-pyrazolonessigsäure-
äthylester 258.
 — tolylchlormethylpyrazol
539.
 — tolylmethylpyrazol 538.
 Toluoldiazo-aminooxydihydro-
bornylenoimidazol 25.
 — campherlysemicarbazid
(Pseudoform) 25.
 Toluylen-diuramil 498.
 — rot 401.
 Tolyläthoxy-acetylmercapto-
benzimidazol 26.
 — äthylmercaptodihydro-
pyrimidinethioharn-
stoff 57, 58.
 — benzimidazolthion 26.
 — mercaptobenzimidazol 26.
 — mercaptomethylbenzimid-
azol 27.
 — methylbenzimidazolthion
27.
 — naphthotartrazoniumhydr-
oxyd 202.
 Tolylamino-aminophenylbenz-
imidazol 400.
 — anilinodimethylphenazi-
niumhydroxyd 404.
 — dimethylaminomethyl-
phenaziniumhydroxyd
401.
 — dimethylphenazinium-
hydroxyd 344.
 — diphenylbenzochinoxali-
niumhydroxyd 383.
 — methylphenaziniumhydr-
oxyd 341.
 — oxybenzophenazinium-
hydroxyd 442.
 — phenylbenzimidazol 337,
340.
 Tolyl-anilinomethylbenzo-
phenaziniumhydroxyd
370.
 — anisalaminomethylpyr-
azolon 456.
 — aposafranin 335.
 — benzalaminomethylpyr-
azolon 456.
 — benzaminobenzoyloxy-
methylpyrazol 426.
 Tolyl-benzolsulfaminobenzol-
sulfonyloxymethylpyr-
azol 427.
 — chlormethylrosindulin 356.
 — chlornosindulin 356.
 — chlortoluidinobenzol-
phenaziniumhydroxyd
356.
 — cinnamalaminomethyl-
pyrazolon 456.
 — diäthylaminodimethyl-
pyrazolon 454.
 — diaminodimethylphenazi-
niumchlorid 403.
 — diaminomethylphenazi-
niumhydroxyd 402.
 — dimethylaminobenzophen-
aziniumhydroxyd 363.
 — dimethylaminodimethyl-
pyrazolon 454.
 — dimethylrosindulin 370.
 — ditoluidinobenzophenazi-
niumhydroxyd 408.
 — isorosindulin 363.
 Tolylmethyl-benzimidazyl-
benzoesäure 148.
 — benzimidazylpropion-
säure 134.
 — chinoxalencarbonsäure
231, 232.
 — isorosindulin 373.
 — pyrazolcarbonsäure 119.
 — pyrazoldicarbonsäure 165.
 — pyrazolidoncarbonsäure
204.
 — pyrazolidoncarbonsäure-
tolylhydrazid 205.
 — pyrazolondiazoniumhydr-
oxyd 565.
 — pyrazolsulfonsäure 287.
 Tolyl-phenylpyrazolcarbon-
säure 135.
 — pyrimidoncarbonsäure 237.
 — pyrimidonessigsäure 238.
 — rosindulin 351.
 — sulfoanilinomethylbenzo-
phenaziniumhydroxyd
370.
 Tolyltoluidino-aposafranin
392.
 — dimethylbenzimidazol 325.
 — methylbenzimidazol 323.
 — methylbenzophenazinium-
hydroxyd 370.
 — rosindulin 408.
 Tolyl-toluolazophenylpyrazol-
carbonsäure 559.
 — trinitrobenzalaminodi-
methylpyrazol 314.
 Triacetylnoropiazon 67.
 Triamine 421.
 Triamino-formaminopyr-
imidin 424.
 — mercaptopyrimidin 486.
 — oxypyrimidin 481.
 Triamino-phenazin 421.
 — pyrimidon 481.
 — thiopyrimidon 486.
 — trioxindanthren 511.
 Trianilino-phenazinhydroxy-
phenylat 422.
 — phenylphenaziniumhydr-
oxyd 422.
 — phenylphenazonanil vgl.
470.
 Triazene 567.
 Tribenzophenazinsulfonsäure
292.
 Tribenzoyl-apomorphin-
chinon, Azin 449.
 — morphothebainchinon,
Azin 450.
 — oxypyrazolcarbonsäure
186.
 Tribrom-acetoxypheyl-
phthalazon 28.
 — aminophenylpyrazol 327.
 — methoxyphenylphthalazon
28.
 — oxyphenylphthalazon 28.
 Tricarbonsäuren, Aminoderi-
vate 519.
 Tricarbonsäuren
 $C_nH_{2n-6}O_6N_2$ 181.
 $C_nH_{2n-8}O_6N_2$ 183.
 $C_nH_{2n-10}O_6N_2$ 183.
 $C_nH_{2n-18}O_6N_2$ 184.
 Trichlorpropylenoxydcarbon-
säureäthylester 112—113.
 Trigemin 453.
 Trimethoxy-benzylchinoxalon
93.
 — dioxotetrahydrochinazolin
99.
 Trimethyl-allantoin 477.
 — antipyryl ammoniumhydr-
oxyd 464.
 — benzimidazolazonaphthyl-
amin 541, 542.
 — dimethyloxophenylpyrazo-
linylammoniumhydr-
oxyd 465.
 — isoantipyryl ammonium-
hydroxyd 465.
 — isorosindulin 363.
 — oxodimethylphenylpyrazo-
linylammoniumhydroxyd
454, 465.
 — oxomethylphenylpyrazo-
linylammoniumhydroxyd
463.
 — phenyloxodimethylpyrazo-
linylammoniumhydroxyd
454.
 — phenyloxomethylpyrazo-
linylammoniumhydroxyd
453.
 — pseudoharnsäure 498.

Trimethyl-pyrazolyloxo-
methylphenylpyrazo-
lilylidenhydrazin 530.
— pyrazolyphenyloxo-
methylpyrazolilyliden-
hydrazin 530.
— uramil 494.
Trinitro-anilinobenzophen-
azinhydroxyphenylat 351.
— anilinoindazol 317.
— aposafranin 335.
— benzalaminodimethyltolyl-
pyrazol 314.
— dimethylphenosafranin
396.
Trinitrophenyl- s. auch
Pikryl-.
Trinitrophenyl-amino-
dimethylaminophen-
aziniumhydroxyd 396.
— aminophenaziniumhydr-
oxyd 335.
— rosindulin 351.
Trioxohexahydropyrimidin-
carbonsäure-äthylester
265.
— amid 265.
Trioxohexahydropyrimidyl-
benzoylessigsäure-äthyl-
ester 272.
— methylester 272.
Trioxo-hexahydropyrimidyl-
lidenaminomethyluracil
487.
— oxybenzalhexahydro-
pyrimidin 90.
Trioxoverbindungen,
Aminoderivate 491.
— Azoderivate 557.
— Diazoderivate 566.
Trioxy-aminopyrimidin vgl.
449.
— benzolazopyrimidin vgl.
551.
— chinoxalin 68.
— diiminotetrahydro-
dianthryl 81.
— dioxohexahydropyrimidin
83.
— dioxomethylhexahydro-
pyrimidin 87.
— methylhydrouracil 87, 88.
— phenylchinazolin 76.
— phenyldialursäure 107.
— phthalazin 68.
— triaminoindanthren 511.
Trioxyverbindungen,
Aminoderivate 449.
— Azoderivate 551.
Triphenyl-benzimidazyl-
guanidin vgl. 319.
— cyanpyrazol 149.

Triphenyl-cyclopentenopyr-
azolcarbonsäuremethyl-
ester 151.
— imidazoldisulfonsäure vgl.
296.
— methylbenzimidazyl-
guanidin vgl. 323.
— pyrazolcarbonsäure 149.
Tris- s. Tri-.
Trisulfonsäuren 296.
Tritolyl-benzimidazyl-
guanidin vgl. 319.
— methylbenzimidazyl-
guanidin vgl. 323.
Tyrosin-anhydrid 93.
— hydantoin 69.
Tyrosyltyrosin, Lactam 93.

U.

Uracil-carbonsäure 253, 256.
— carbonsäureäthylester 254,
257.
— carbonsäureamid 257.
— carbonsäuremethylester
254, 257.
— carbonsäurenitril 258.
— essigsäure 260.
Uramil 492.
Uramilsulfonsäure 501.
Ureido-barbitursäure 496.
— barbitursäureimid 497.
— bernsteinsäure, Lactam
247.
— diäthylbarbitursäure 498.
— dimethylbarbitursäure
497.
— dimethylpyrrolcarbon-
säureäthylester 123.
— diphenylbarbitursäure 498.
— hydantoin 474.
— hydantoinimid 476.
— hydrouracil 479.
— methylbarbitursäure 497.
— methylhydantoin 476, 478,
479.
— methylmercaptodioxo-
tetrahydropyrimidin vgl.
507.
— methylmercaptouracil 84.
— methylphenylpyrrolcar-
bonsäureäthylester 139.
— oxodimethyltetrahydro-
pyrimidin 461.
— pyrazindicarbonsäure vgl.
519.
— pyrazintricarbonsäure 274.
— thiobarbitursäure 502.
Urocanin 126.
Urocaninsäure 126.

V.

Vanillalbisdimethylpyrrol-
carbonsäureäthylester
203.

Verbindung $C_3H_4O_3N_2$ 50.

— $C_3H_4O_3N_2$ 566.
— $C_4H_5O_2N_3$ 501.
— $C_4H_5O_4N_4Br$ 265.
— $C_5H_7O_6N_6$ 566.
— $C_5H_8O_6N_4$ 254.
— $C_7H_{10}ON_4Br_2S$ 276.
— $C_8H_7O_4N_3$ 210.
— $C_8H_7O_4N_4Br$ 247.
— $C_8H_{10}O_4N_4Hg$ 113.
— $C_9H_5O_3N_2$ 508.
— $C_9H_5O_6N_6$ 254.
— $C_9H_{12}O_5N_4$ 223.
— $C_9H_{16}ON_4$ 512.
— $C_9H_7O_4N_4Br_4$ 247.
— $C_9H_7O_5N_4Br_4$ 247.
— $C_9H_8O_5N_4Br_2$ 247.
— $C_9H_8O_6N_4Br_6$ 247.
— $C_{10}H_{10}O_2N_2$ 133, Zeile 13
v. u.
— $C_{10}H_{10}O_3N_4$ 210, Zeile 19
v. u.
— $C_{10}H_6O_5N_4S$ 163.
— $C_{10}H_9O_2N_3Br$ 136, Zeile 8
v. o.
— $C_{11}H_7O_6N_2$ 163, 253.
— $C_{11}H_{12}O_2N_2$ 280.
— $C_{11}H_{12}O_3N_2$ 508.
— $C_{11}H_{14}O_4N_2$ 268.
— $C_{11}H_{17}ON_3$ 22.
— $C_{12}H_9O_3N_2$ 71.
— $C_{12}H_8O_5N_2As_2$ 569.
— $C_{12}H_8O_6N_2S$ 306.
— $C_{13}H_{15}O_4N_3$ 91.
— $C_{13}H_{15}O_5N_4$ 140.
— $C_{13}H_{14}O_4N_4$ 490.
— $C_{14}H_{22}O_2$ 113.
— $C_{14}H_6O_5N_2$ 510.
— $C_{15}H_{14}N_4$ 535, 536.
— $C_{15}H_{19}N_3$ 390.
— $C_{15}H_{10}O_5N_6$ 536.
— $C_{15}H_{10}O_6N_4$ 130.
— $C_{15}H_{16}O_5N_4$ 140.
— $C_{15}H_{11}O_7N_2S$ 130.
— $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2$ 95.
— $C_{16}H_{20}O_{11}N_{12}S_3$ 86 Anm.
— $C_{17}H_{12}O_4N_2$ vgl. 96.
— $C_{17}H_{13}O_5N$ 210.
— $C_{17}H_{14}O_4N_4$ 157.
— $C_{17}H_{16}O_3N_2$ 78.
— $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ 26.
— $C_{18}H_{12}N_2$ 180.
— $C_{18}H_{15}O_4N_2$ 489.
— $C_{18}H_{16}ON_3$ 395.
— $C_{18}H_{16}O_2N_3$ 46—47.
— $C_{18}H_{19}ON_3$ 395.
— $C_{18}H_{19}O_7N_{11}$ 111.
— $C_{18}H_{22}O_4N_2$ 264.
— $C_{18}H_{18}O_2N_2S$ 28.

Verbindung $C_{20}H_{12}N_2$ 80.

- $C_{20}H_{14}N_4$ 334.
- $C_{20}H_{16}N_4$ 334.
- $C_{20}H_{18}N_4$ 334.
- $C_{20}H_{16}O_{16}N_4$ 106.
- $C_{20}H_{21}O_2N_9$ 395.
- $C_{20}H_{11}O_7N_6Br$ 472.
- $C_{20}H_{16}O_6N_4Br_2$ 106.
- $C_{21}H_{20}ON_4$ 272.
- $C_{22}H_{18}N_2$ 350.
- $C_{22}H_{16}ON_4$ 334.
- $C_{22}H_{18}ON_4$ 334.
- $C_{22}H_{18}O_4N_3$ 48.
- $C_{22}H_{18}O_6N_4$ 489.
- $C_{22}H_{24}O_2N_2$ 47.

Verbindung $C_{24}H_{27}ON_3I_2$ 377.

- $C_{26}H_{24}O_2N_2$ 48.
- $C_{27}H_{29}O_4N_2$ 97.
- $C_{30}H_{24}O_3N_6$ 210.
- $C_{30}H_{21}O_2N_6Cl_3$ 211.
- $C_{33}H_{20}O_2N_6$ 211, 212.
- $C_{33}H_{21}O_4N_3S_2$ 185.
- $C_{34}H_{23}O_2N_6$ 211.
- $C_{36}H_{44}N_6Br_2$ 425.
- $C_{36}H_{46}N_6Br_2$ 425.
- $C_{44}H_{26}O_2N_6$ 211.
- $C_{44}H_{23}O_2N_6Cl_3$ 211.
- $C_{44}H_{23}O_3N_6Br_3$ 211.

Vinylchinuclidylmethoxy-
chinolylketon 44.

Vinylpiperidyläthylmeth-
oxychinolylketon 39.

X.

Xanthinin 501.

Xylidino-benzophenazinhydr-
oxyphenylat 352.

— phenylbenzophenazinium-
hydroxyd 352.

Xyl-yl- s. Dimethylphenyl-.

Xylyliden- s. Methylbenzal-.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse in den früheren Bänden.)

Zu Band I.

Seite 980 Spalte 2 nach: „(Trimethylen)-bromid 110.“ schalte ein: „— chlorhydrin 356.“

Zu Band IX.

Seite 96 Zeile 11 v. u. statt: „60 Tle.“ lies: „100 Tle.“

Zu Band XIII.

Seite 75 Zeile 3 v. u. statt: „Diäthylphenosafranin“ lies: „Tetraäthylphenosafranin“.
„ 394 „ 31 v. o. statt: „Zinn“ lies: „Zinkstaub“.

Zu Band XIV.

Seite 35 Zeile 15 und 14 v. u. statt: „Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-kyaphenin“ lies:
„2.4.6-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-1.3.5-triazin“.
„ 95 zwischen Zeile 19 und 18 v. u. schalte ein: „N-[β-Amino-äthyl]-auramin
 $C_{19}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Zur Kon-
stitution vgl. FINCKE, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] 50, 428. —
B. Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Äthylendi-
amin auf 110° (FEHRMANN, *B.* 20, 2855). — Gelbliche
Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in
warmem Alkohol mit rötlichgelber Farbe (Fz.). — Wird
durch Säuren zersetzt (Fz.). — Färbt Seide und tannierte
Baumwolle gelb (Fz.). — Chloroplatinat $C_{19}H_{22}N_4 +$
 $2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Flocken. Unlöslich in Wasser
und Äther, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol
(Fz.). — Pikrat $C_{19}H_{22}N_4 + 2C_6H_5O_7N_3$. Gelber Nieder-
schlag. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich
in Alkohol (Fz.).“
„ 97 zwischen Zeile 27 und 28 v. o. schalte ein: „N-[2-Amino-4-methyl(oder
6-Amino-3-methyl)-phenyl]-auramin $C_{24}H_{28}N_4 =$
 $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. Zur Konstitution
vgl. FINCKE, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] 50, 428. — B. Durch
Erhitzen von salzsaurem Auramin mit 3.4-Diamino-toluol
auf 180° (FEHRMANN, *B.* 20, 2853). — Braune Blättchen
(aus Alkohol). — Wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren
oder verd. Essigsäure in 3.4-Diamino-toluol und 4.4'-Bis-
dimethylamino-benzophenon gespalten (Fz.). — Färbt
Seide und tannierte Baumwolle rotbraun (Fz.). — $C_{24}H_{28}N_4$
 $+ 2HCl + PtCl_4$. Ziegelroter, krystallinischer Niederschlag.
Ziemlich schwer löslich in warmem Alkohol, sehr schwer
in Wasser (Fz.). — Pikrat $C_{24}H_{28}N_4 + 2C_6H_5O_7N_3$. Orange-
farbene Flocken. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer
löslich in warmem Alkohol (Fz.).“

Zu Band XVI.

Seite 411 Zeile 3 v. u. statt: „(Syst. No. 3947)“ lies: „(Syst. No. 3707)“.

Zu Band XXI.

Seite 482 Zeile 17 v. o. statt: „Alkohol“ lies: „Wasser“.

Zu Band XXII.

Seite 464 Zeile 18 v. o. statt: „Bd. XX“ lies: „Bd. XXI“.

Zu Band XXIII.

Seite 130 Zeile 23 v. o. statt: „alkoholische“ lies: „alkoholisch-ammoniakalische“.
 „ 277 „ 11—10 v. u. statt: „Phenylisorosindulin“ lies: „9-Phenyl-7-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd“.
 „ 543 „ 12 v. u. statt: „grüner Fluoreszenz“ lies: „schwach braungrünlicher Fluoreszenz (F., H., A. 286, 227).“
 „ 550 „ 6—7 v. o. streiche: „oder beim Kochen mit Alkohol“.
 „ 591 „ 5 v. u. statt: „N.N'-Diäthyl- δ -benzyl-isothioharnstoff“ lies: „N.N'-Diäthyl-S-benzyl-isothioharnstoff“.

Zu Band XXIV.

Seite 18 Zeile 13 v. o. statt: „ ω -Methyl- ω -[1-methyl-2.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -imidazolyl-(4)]-allophansäure-chlorid“ lies: „ ω -Methyl- ω -[1-methyl-2.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -imidazolyl-(4)]-allophansäure-chlorid“.
 „ 113 „ 25—27 v. o. streiche: „— Liefert bei der Reduktion 3-Phenyl-indazol (Av).“
 „ 113 „ 36 v. o. statt: „Indazol“ lies: „Indazolon“.
 „ 260 „ 12 v. o. nach: „Wasserbad“ setze hinzu: „; man kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure“.
 „ 260 „ 22 v. o. nach: „Kalilauge“ setze hinzu: „; man kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure“.
 „ 260 „ 7 v. u. und Zeile 2 und 1 v. u. nach: „Wasserbad“ setze hinzu: „; man behandelt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure“.
 „ 304 „ 22 v. o. statt: „—26,0°“ lies: „+26,0°“.
 „ 429 „ 17 v. u. nach: „Eisessig“ füge hinzu: „und Behandeln des Reduktionsprodukts mit Luft“.
 „ 477 „ 11 und 12 v. o. statt: „No. 355“ lies: „Pr. chem. Soc. No. 355“.
 „ 531 1. Spalte zwischen Zeile 30 und 31 v. o. schalte ein: „Äthylthiobarbitursäure 482.“
 „ 571 2. Spalte zwischen Zeile 25 und 26 v. o. schalte ein: „(Thioäthyl)-barbitursäure 482.“

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before

Return Date	Return Date